

PLATINAPROPYLSULFINFÖRENINGAR.

AKADEMISK AFHANDLING,
SOM FÖR ERHÅLLANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD

MED VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

Å KEMISKA LÄROSALEN MÅNDAGEN DEN 24 MAJ 1886, KL. 10 F. M.

AF

CARL RUDELIUS, Sk.,

FILOSOFIE LICENTIAI.

LUND 1886.

MALMSTRÖM & KOMP'S BOKTRYCKERI.

Den förste, som framställt föreningar mellan sulfider af kolväteradikaler och metallsalter, synes hafva varit M. A. Loir. Redan år 1853 publicerade han en uppsats i Annales de Chimie et de Physique (3: 39 sid. 441) under titel „Combinaisons des éthers sulfhydriques éthylique et méthylique avec certains chlorures métalliques“, i hvilken några hithörande föreningar beskrifvas. För qvicksilfverföreningen $\text{HgCl}^2 + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}$, som uppkom såsom en hvit fällning, då han till kloriden i vattenlösning satte etylsulfid, redogöres mera i detalj. I luften sönderdelas den småningom under afgifvande af etylsulfid. Motsvarande platinaförening $\text{PtCl}^4 + 2\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}$ framställdes på analogt sätt. Denna visade sig mera beständig. Torkad 12 timmar öfver svafvelsyra hade den icke märkbart förlorat i vikt, men icke desto mindre kunde tydlig lukt af etylsulfid förmärkas. Slutligen redogör han för motsvarande föreningar med metylsulfid.

Fem år senare lemnade han en ny afhandling i samma ämne med titel „Combinaisons des éthers sulfhydriques éthylique et méthylique avec le bijodure de mercure“, (3; 54 sid. 42), hvarest motsvarande jodsalter omnämnas. Dessa framställdes enligt två olika metoder. I ena fallet använde han de först erhållna kloriderna och sönderdelade dem med etyljodid. Blandningen af dessa ämnen, lösta i alkohol, upphettades i tillsmält rör till 100° . Härvid försiggår omsättning enligt reaktionsformeln

$[\text{HgCl}^2 + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}] + 2\text{C}^2\text{H}^5\text{I} = [\text{HgI}^2 + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}] + 2\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$. På detta sätt erhöll han föreningarna lättast rena. Vid andra metoden upphettades på samma sätt en blandning af HgS och $2\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$, då antagligen i första hand bildade HgI^2 och $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}$ sammansluta sig till ofvanstående förening.

Motsvarande metylsulfidförening framställde han likaledes enligt båda metoderna.

Slutligen omnämnas bly-, silfver- och platinasalterna såsom väl kristalliserande, utan att något anföres om, huru de blifvit framställda.

Uti Bulletin de la société chimique de Paris (20: 132) finnes en uppsats af Demerçay, innehållande beskrifning öfver titanklorids analoga föreningar. Två sådana hade framställts nemligen $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}, \text{TiCl}^4$ och $2\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}, \text{TiCl}^4$.

Ingen af dessa författare gör något försök att förklara dessa kroppars konstitution, utan betraktas de antagligen såsom molekulära föreningar.

Nyligen har emellertid Blomstrand publicerat en uppsats i Journal für praktische Chemie, (J. 1883, Band 27 sid. 161) nemligen "Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels", i hvilken påvisas, hvilka viktiga slutsatser, beträffande svaflets vexlande atomvärde, kunna dragas ur dessa föreningar. Vid sina försök att finna afgörande bevis för svaflets fyr-atomighet, kom han nemligen på teoretiska grunder att arbeta med hithörande ämnen. Som bekant, förklarar han enkelt och naturligt metallammoniäkföreningarnas uppkomst såsom beroende på qväfvets förmåga att stegras från 3- till 5-värdigt. Om nu svaflet egde samma förmåga, att från 2-värdigt verkande öfvergå till 4-värdigt, borde t. ex. etylsulfid direkt kunna adderas till en metallklorid. Försök i denna riktning bekräftade till fullo det gjorda antagandets riktighet. I nämnda uppsats redogör han närmast för sina undersökningar öfver platinaethylsulfidföreningarna. Genom att till platoklorkalium i vattenlösning sätta en efter 2 mol. afvägd mängd etylsulfid afskildes en gul fällning motsvarande formeln $\text{Pt}(\text{SE})^2\text{Cl}^2$ ($\text{E} = \text{C}^2\text{H}^5$). En härmed isomer förening erhöles genom att behandla den först erhållna fällningen under vatten med ytterligare 2 mol. E^2S . Efter 24 timmars inverkan erhöles fullkomlig lösning, under det att en olja (etyl-sulfid) afskildes på ytan. Ur denna lösning afsatte sig så småningom en ljusgul kristallmassa. Då

författaren vid senare reaktionen använde metyl- eller propyl-sulfid, erhöles blandade sulfinbaser eller i första fallet platoetylmetylsulfinklorid. På grund häraf tillerkände han den först erhållna fällningen sammansättningen $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SE}^2\text{SE}^2\text{Cl}} = \text{platosemidietyl-sulfinklorid}$, under det att den senare är $\text{Pt}_{\text{SE}^2\text{Cl}}^{\text{SE}^2\text{Cl}} = \text{platosetyl-sulfinklorid}$. Genom att behandla den först erhållna fällningen med klor eller brom erhöles lätt föreningar med 4-värdig platina. — Haloidföreningarna äro olösliga i vatten, men kristallisera väl ur alkohol eller kolsvafva. Amfidsalterna äro deremot i allmänhet lösliga i vatten.

Professor Blomstrand har godhetsfullt åt mig öfverlemnadt undersökningen af motsvarande propylsulfinföreningar och är det min afsigt att i det följande framlägga resultaten af densamma. Innan jag emellertid öfvergår till mitt egentliga ämne, vill jag först förutskicka några anmärkningar.

Då vid mitt arbete framställandet af platoklorkalium var en ofta återkommande process, kunde jag icke annat än försöka förenkla beredningen deraf så mycket som möjligt. I början använde jag den af J. Thomsen (J. pr. ch. 15. 294) föreslagna metoden, nemligen att reducera kaliumplatinaklorid med kopparklorur. Härvid var det emellertid svårt att få rena produkter, emedan den bildade kopparkloriden lätt öfvergick till något basiskt salt, som vid kristallisationen förorenade kaliumplatinakloruren. Då kopparklorur kan framställas af kopparklorid genom reduktion med svafvelsyrlighet, låg det nära till hands att låta denna gas inverka direkt på platinasaltet. Genom att leda svafvelsyrlighet genom en kokande lösning af kaliumplatinaklorid lyckades reduktionen också fullständigt. Jag fann det lämpligast att vid beredningen fördela saltlösningen på flera med hvarandra lufttätt förenade kolfvar, då å ena sidan svafvelsyrligheten inverkar kraftigare vid ökad tryck och å andra sidan förlusten af oanvänd gas på detta sätt blir mindre. Det enda försigtighetsmått, man vid denna metod har att iakttaga, är att undvika öfverskott af svafvelsyrlighet, ty i annat fall erhålles en gul lösning, ur hvilken icke platoklorkalium kan erhållas.

Skulle man emellertid drifvit inverkan för långt, kan man antingen koka lösningen med mera kaliumplatinaklorid eller också enklare försätta den med klorvatten, tills den erhållit sin rätta färg.

Lösningen, som erhållits på ena eller andra sättet, koncentreras starkt och filtreras, om så behöfs, genom varmtratt. Ur moderluten kan återstoden erhållas genom ytterligare koncentrering eller också genom fällning med sprit.

Jag har sedermera funnit, att Claus (Ann. Pharm. 107—138) framställt ammoniumplatinaklorur på ett ungefär liknande sätt, nemligen genom att lösa ammoniumplatinaklorid i en mättad lösning af svafvelsyrlighetsvatten, men deremot har jag ej funnit den metod för framställningen af kaliumplatinaklorur, jag användt, omnämnd i någon af de större handböckerna.

Vid analysernas utförande har jag för svafvel- och haloidbestämningarna begagnat den af Docent P. Claesson föreslagna metoden (Lunds Univ. Årsskrift Tom. XXI). Vid klor- och brom-bestämningarna visade sig största svårigheten ligga i att få haloiden fullkomligt absorberad. Då jag endast använde tvenne absorbtionskärl, erhöll jag vanligtvis för lågt resultat. Jag använde därför tre samt slutligen fyra kärl, hvarvid absorbtionen befanns fullständig, så framt förbränningen gått vederbörligt långsamt. Använder man deremot endast vatten i första kolfven lyckas absorbtionen mycket bättre. Detta beror väl derpå, att den qväfgas, som utvecklas genom salpetersyrlighetens inverkan på ammoniakken, lätt rycker haloiden med sig. I början försökte jag bestämma den uppsamlade haloiden genom titrering med silfversalt, med kromsyradt kali som indikator, men detta visade sig omöjligt, emedan den kritiska punkten icke kunde tydligt iakttagas. Direkta försök med klornatriumlösning visade, att, om man till denna satte ammoniumnitrat och försökte titrera på samma sätt, detta icke lät sig göra af samma orsak. Vid förbränningen bildas betydande mängder af detta salt, och är detta således anledningen till nämnda olägenhet.

Jag har äfven försökt bestämma haloiderna genom att sönderdelamina salter med kolsyradt alkali, men trots alla försigtighetsmått lyckades detta aldrig. Haloiden förflygtigades delvis, antagligen tillsammans med propylen. På detta sätt kunde jag visserligen bestämma platinan,

men denna erhålles enklare vid förbränningen. Att direkt bestämma platinan genom att glödga salterna duger icke heller, emedan en del af platinan härvid sublimerar. Man måste därför först förstöra den organiska beståndsdelen genom försigtig afdunstning med rykande salpetersyra och svafvelsyra.

Hvad slutligen terminologien beträffar, har jag följt den af Blomstrand i förenämnda uppsats föreslagna.

I. Normalpropylsulfinföreningar.

Med normal propylsulfid har jag erhållit två isomera baser med 2-atomig platina, hvars klorider äro följande; platosemidipropylsulfinkloriden $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SPr}^2\text{SPr}^2.\text{Cl}}$ ($\text{Pr} = \text{C}^2\text{H}^5.\text{CH}^2$) och platopropylsulfinkloriden $\text{Pt}_{\text{SPr}^2.\text{Cl}}^{\text{SPr}^2.\text{Cl}}$ samt

en med 4-värdig platina $\text{Pt}_{\text{SPr}^2.\text{Cl}}^{\text{Cl}}_{\text{SPr}^2.\text{Cl}}$ kloroplatinpropylsulfinklorid. De-

derivater med propylsulfiden i den osymmetriska ställningen kallar jag för korthetens skull för α -, den andra deremot för β -derivater.

De dipropylsulfinföreningar, jag framställt, äro så obeständiga, att jag, med undantag af ett dubbelsalt, endast haft dem i lösning.

A. Med 2-värdig platina.

1. α -derivater.

Platosemidipropylsulfinklorid $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SPr}^2\text{SPr}^2.\text{Cl}}$.

Detta salt framställes genom att till platoklorkalium i vattenlösning sätta eqivalenta mängden propylsulfid, beräknad ur reaktionsformeln

$2\text{KCl}, \text{PtCl}_2 + 2\text{SPr}^2 = 2\text{KCl} + \text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{IV}}_{\text{SPr}^2\text{SPr}^2.\text{Cl}}^{\text{IV}}$. Vid kraftig omskakning af-

skiljes först en rödgul olja, som småningom efter 2 à 3 timmars arbete stelnar till en fast rödgul massa. Härvid blir lösningen allt ljusare samt

slutligen färglös, om man användt rätta proportioner mellan blandningsdelarne. Den fasta massan frånfiltreras samt tvättas med vatten. Efter torkning renas den genom lösning i absolut alkohol, hvarur den kristalliserar i stora rödgula kristaller, som smälta vid 46°C . Dessa lösas lätt i eter och alkohol samt ytterst lätt i kloroform.

Löslighetsbestämning: 6.5925 gr. vid 15°C mättad alkohollösning lemnade efter afdunstning 1.017 gr. salt. En del löses således i 6,5 delar alkohol.

Docent Weibull, som godhetsfullt undersökt detta och några andra af de kristallografiskt bestämda salterna, meddelar angående kristallformen:

Orange gula, väl utbildade kristaller af asymmetrisk form. $\alpha = 90^{\circ}12'$, $\beta = 93^{\circ}12'$, $\gamma = 88^{\circ}58'$, $a:b:c = 0.2718:1:0.4083$. Uppträdande ytor: a (010), i regeln bäst utvecklad, ger de flesta kristallerna tafvelform; c (111) och b ($\bar{1}11$) äro äfven konstant tydligt utvecklade, den senare någon gång så starkt, att kristallerna bli prismatiska efter zonen a/b, samt d (011) och f ($0\bar{1}1$), som synas ligga fullkomligt symmetriskt till pseudosymmetriplanet a. Genomgångar ganska tydliga efter d och f (011 och $0\bar{1}1$).

Vinkeltabell:	funnet	beräknadt
f : a' $0\bar{1}1:0\bar{1}0$	$67^{\circ}39' *^1$	—
— : d — : 011	$44^{\circ}18' *$	—
a : b 010 : $\bar{1}11$	$78^{\circ}29' *$	—
— : c — : 111	$75^{\circ}58'$	$76^{\circ}2'$
d : b 011 : $\bar{1}11$	$52^{\circ}31' *$	—
— : c — : 111	$55^{\circ}55' *$	—
f : b $0\bar{1}1:\bar{1}11$	$63^{\circ}10'$	$63^{\circ}38'$
— : c — : 111	$67^{\circ}45'$	$67^{\circ}43'$

Den *optiska orienteringen* jemte kristallernas *habitus* visar deras asymmetriska form.

Det optiska axelplanet är nästan vinkelrätt mot pseudosymmetriplanet (afvikelsen omkring 10°) och den första bissektrisen bildar 13° — 15° mot b-axeln.

¹ De med asterisk försedda vinklarna äro använda som fundamentalvinklar vid beräkningen.

Axelvinkeln (i glas) = 88° för rött
 = $90\frac{1}{2}^{\circ}$ för blått

Dubbelbrytningen positiv. Dispersionens natur kan svårligen afgöras, till följd af den starka absorptionen af de starkast brytbara strålarne.

Analys I. 0.2428 gr. salt lemnade efter behandling med ryk. salpetersyra och glödning 0.0945 gr. Pt.

Anal. II. 0.2847 gr. förbrändes enligt Claëssons metod. Härvid erhöles 0.1105 gr. Pt, 0.16 gr. AgCl innehållande 0.039568 gr. Cl samt 0.2595 gr. BaSO⁴ motsvarande 0.0356543 gr. S.

Anal. III. 0.4717 gr. förbrändes i syrgas. Härvid erhöles 0.2386 gr. H²O samt 0.4541 gr. CO² motsvarande 0.026511 gr. H samt 0.12385 gr. C. Vid slutad förbränning fann jag emellertid att något oförbrändt kol afsatt sig å rörets väggar.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.		
				I.	II.	III.
Pt	—	195	— 38.84	38.92	38.81	—
S ²	—	64	— 12.75	—	12.52	—
Cl ²	—	71	— 14.14	—	13.89	—
C ¹²	—	144	— 28.69	—	—	26.25
H ²⁸	—	28	— 5.58	—	—	5.62
		502	100.00			

För att bevisa, att ofvanstående konstitutionsformel är den riktiga, har jag gjort åtskilliga försök med att framställa föreningar innehållande sulfider af olika kolväteradikaler. Om man behandlar $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SPr}^2\text{SPr}^2\text{Cl}}$ med 2 mol. etylsulfid (E²S), skulle man vänta sig följande förening uppkomma: $\text{Pt}_{\text{SE}^2\text{SE}^2\text{Cl}}^{\text{SPr}^2\text{SPr}^2\text{Cl}}$. Sönderdelas denna genom upphettning eller på något annat sätt, så att 2 sulfid afskiljas, borde detta inträffa med de två, som äro, så att säga, mest aflägsna från platinan, då å ena sidan denna metall med synnerlig styrka qvarhåller det en gång bundna och å andra sidan 4-värdigt svafvel, bindande sig sjelf, icke torde vara någon vidare beständig komplex. Alltså skulle följande förening uppkomma $\text{Pt}_{\text{SE}^2\text{Cl}}^{\text{SPr}^2\text{Cl}} =$ platopropyl-ethylsulfinklorid.

Försöket utfördes först på följande sätt. α -klorid togs på en kolf med vatten och försattes med 2 mol. SE^2 . Härvid uppkom först en smörjig massa, som efter några timmar gick i lösning, under det att en olja afskildes på ytan. Sedan denna olja afskilts, slogs den svagt gula lösningen i ett öppet kärl. En ljusgul saltskorpa började härvid så småningom afsätta sig på ytan. Efter omkring en månads tid fränfiltrerades denna och omkristalliserades ur alkohol. De ljusgula kristallerna, som bildades, visade emellertid icke någon fix smältpunkt (omkring 76°). Vid analys af dessa erhöles 39.41% Pt samt 12.71% S. Hade det varit den åstundade föreningen, borde procenttalen varit respektive 41.14 samt 13.50. Den analyserade substansen utgjorde således ej någon homogen produkt; utan var det antagligen en blandning med platopropylsulfinklorid. Sedan den ursprungliga lösningen fått stå ytterligare ett par månader, hade återstoden afskilts som en halfflytande rödgul massa, som lätt löstes i alkohol och eter, samt vid lösningsmedelns afdunstning återstod med samma utseende. Någon analys å denna utfördes ej, emedan på förhand kunde väntas, att detta skulle vara en blandning med platosetylsulfinkloriden i öfverskott. På detta sätt är det svårt att få enhetlig produkt, ty man kan lätt tänka sig att under särskilda omständigheter såväl platopropyl- som platoetylsulfinföreningen jemte den sökta uppkomma. Jag har därför varierat metoden. Om man samtidigt med tillförandet af etylsulfiden tar bort den vid platinan ännu bundna kloratomen, skulle man kunna tänka sig att svaflet lättare vore i stånd att förena sig med platinan.

Så snart jag därför hopblandat α -klorid och 2 mol. E^2S , tillsatte jag equivalenta mängden silfversulfat. Efter lindrig uppvärmning och omskakning erhöles lätt lösning, under det att klorsilfver afskildes. Denna lösning borde då innehålla platodipropyletylsulfinsulfat $\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{O}.\text{SO}^2}_{\text{SE}^2.\text{SE}^2.\text{O}}$. Efter att hafva uppvärmt densamma några timmar på vattenbad tillsatte jag klorkalium. Då emellertid äfven den nu erhållna fällningen visade sig vara halffast och man således ej hade något kriterium på att den var ren, fälde jag vid ett annat försök med jodkalium. Den härvid erhållna jodiden $\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{I}}_{\text{SE}^2.\text{I}}$ löses ganska svårt i alkohol men lätt i kloroform. Kri-

stalliserade derur i röda prismatiska kristaller, som smälta vid 115°C . Jag har ej ännu hunnit göra fullständiga mätningar, men den optiska orienteringen visar att saltet sannolikt är rombiskt. Prismavinkeln är omkring 67° . Utsläckningen parallel med denna kant. Båda de optiska axlarne framträda å den bredare prismaytan. Deras plan ligger i kristallernas längdriktning vinkelrätt mot denna yta och vinkeln är 81° . Första bissektrisen sammanfaller med normalen. Dispersionen tydlig, symmetrisk $\rho < 0$. Dubbelbrytningen negativ.

Analys. 0.3278 gr. salt lemnade efter förbränning 0.0958 gr. Pt. Joden, som till större delen afsatt sig i den nedböjda delen af röret, löstes i svafvelsyrlighetsvatten samt fäldes med silfversalt. 0.2338 gr. AgI erhöles innehållande 0.12632214 gr. I.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 —	29.68	29.23
I ² — 254 —	38.66	38.53
S ² — 64 —	9.74	—
C ¹⁰ — 120 —	18.27	—
H ²⁴ — 24 —	3.65	—
	657	100.00

Härmed är således visat att den för α -kloriden antagna formeln är den riktiga.

Jag har äfven gjort försök att framställa en blandad svafvel- och qväfve-bas genom att behandla α -kloriden med beräknad mängd ammoniak. Vid 6 å 7 timmars upphettning af blandningen med uppåtvänt kylrör erhöles klar lösning. Sedan denna fått frivilligt afdunsta, återstod emellertid en kristallmassa, som utgjorde blandning af α - och β -klorid. Om den sökta föreningen existerar, hvilket är ganska troligt, emedan den i vatten annars olösliga kloriden gått i lösning, så är den dock mycket obeständig.

Med α -kloriden såsom utgångspunkt har jag försökt framställa derivater med propylsulfiden i samma osymmetriska ställning. Detta har dock visat sig vara ganska svårt, på grund af den lätthet hvarmed omlagring eger rum, så att den företrädesvis beständiga symmetriska modifikationen uppkommer.

Platosemidipropylsulfinkloro-hydrat $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{OH}}$.

Under antagande af att den ena kloratomen i kloriden är lättare utbytlig än den andra, bör vid behandling med 1 mol. KOH ofvanstående förening uppkomma. Försöket utfördes i alkohollösning vid vanlig temperatur. Klorkalium afskildes ganska lätt. Sedan detta blifvit fränfiltrerad, fick lösningen frivilligt afdunsta. Härvid återstod en mörkgul halfflytande massa, som tvättades med vatten och återigen löstes i alkohol. Efter afdunstning erhöles en likadan återstod, som småningom stelnade bladigt kristalliniskt.

Anal. I. 0.3256 gr. lemnade 0.132 gr. platina.

Anal. II. 0.2345 gr. lemnade 0.0957 gr. platina, 0.0698 AgCl innehållande 0.01726154 gr. Cl samt 0.2186 gr. BaSO⁴ med 0.03003564 gr. S.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.	
				I.	II.
Pt	—	195	—	40.33	40.54 40.81
S ²	—	64	—	13.24	— 12.80
Cl	—	35.5	—	7.34	— 7.36
C ¹²	—	144	—	29.78	— —
H ²⁹	—	29	—	6.00	— —
O	—	16	—	3.31	— —
				483.5	— 100.00

Platosemidipropylsulfinkloro-jodid $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{I}}$.

Denna förening framställes genom att behandla α-klorid med 1 mol. KI. Jag försökte först göra det i alkohollösning, men härvid bildades β-jodid och halfva mängden α-klorid blef oangripen. Jag använde därför vattenlösning. Vid lindrig uppvärmning går reaktionen lätt. Uppvärmes för mycket erhållas emellertid äfven nu blandade produkter. Den uppkomna föreningen löses svårt i alkohol (α-kloriden löses lätt) men lätt i kloroform. Kristalliserar i långa prismatiska kristaller. Smältpunkt 111°C.

Analys. 0.282 gr. salt lemnade efter förbränning 0.085 gr. Pt samt 0.2139 gr. BaSO⁴ motsvarande 0.02941125 gr. S.

Häraf i procent:

	enl. ber.			enl. anal.	
Pt	—	195	—	32.86	32.55
S ²	—	64	—	10.78	10.43
J	—	127	—	21.40	—
Cl	—	35.5	—	5.98	—
C ¹²	—	144	—	24.26	—
H ²⁸	—	28	—	4.72	—
		<u>593.5</u>		<u>100.00</u>	

Motsvarande bromförening har jag äfven försökt framställa. Vid användande af vattenlösning ville emellertid ingen inverkan ega rum; med alkohollösning erhöles deremot en blandning af bromid och klorid.

Behandlar man α -klorid med silfversulfat utan uppvärmning försiggår visserligen reaktion fast ytterst trögt, men härvid erhålles åtminstone till största delen β -sulfat. Använder man deremot silfvernitrats går reaktionen utan omlagring.



Detta salt framställes bäst genom att behandla α -klorid med 2 mol. silfvernitrats i alkohollösning. Sedan klorsilfret frånfiltrerats, får lösningen frivilligt afdunsta. Den nu erhållna, vanligen mörkfärgade, återstoden renas lämpligast genom omkristallisation ur kloroform, emedan alkohollösningen lätt sönderdelas under afskiljande af platina. Denna förening smälter omkring 70°C samt synes vara nästan olöslig i vatten.

Anal. I. 0.2265 gr. lemnade 0.08 gr. Pt samt 0.186 gr. BaSO⁴ motsvarande 0.0255564 gr. S.

Anal. II. 0.6173 gr. lemnade 24.8 CC. qväfgas vid 770 Mm-s tryck och 9°C. Häraf erhålles vid normalt tryck och 0° temperatur 24.05 CC. vägande 0.030210885 gr.

Anal. III. 0.271 gr. gaf 12.4 CC. vid 16° och 746 Mm. Detta utgör reduc. 11.3 CC. = 0.014194721 gr.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.			
				I.	II.	III.	
Pt	—	195	—	35.14	35.32	—	—
S ²	—	64	—	11.53	11.28	—	—
N ²	—	28	—	5.04	—	4.89	5.23
C ¹²	—	144	—	25.95	—	—	—
H ²⁸	—	28	—	5.04	—	—	—
O ⁶	—	96	—	17.30	—	—	—
		555	100.00				



Uppvärmes man α -nitrat en längre tid lindrigt på vattenbad går den först smälta massan i lösning. Ur denna lösning, som reagerar starkt sur, afsätter sig vid afsvälning ofvanstående förening i ljust blekgula kristaller. Smältpunkt 145°C . Kristallerna tillhöra asymmetriska systemet. $\alpha = 89^{\circ}24\frac{1}{2}'$, $\beta = 82^{\circ}35\frac{1}{2}'$, $\gamma = 85^{\circ}51'$. $a:b:c = 0.66809:1:0.51670$. De ytor som uppträda äro: prismorna a och e ($1\bar{1}0$ och 110), makrodomorna h och n (101 och $1\bar{0}1$), brachydomorna g och u (011 och $0\bar{1}1$) samt brachydiagonala planparen k och k' ($0\bar{1}0$ och 010). Af dessa äro a , e och g bäst utvecklade samt hålla hvarandra vanligen i jemnvigt, då korta, tjocka kristaller uppkomma. Ibland är emellertid a förherrskande, då kristallerna blifva tafvelformiga. En tydlig genomgång finnes parallelt med prismet e .

Vinkeltabell:	funnet:	beräknadt:
$a : e \quad 1\bar{1}0 : 110$	$67^{\circ}7'*$	—
— : $k \quad \quad : 0\bar{1}0$	$59^{\circ}24'*$	—
— : $u \quad \quad : 0\bar{1}1$	$71^{\circ}*$	—
— : $g \quad \quad : 011$	$98^{\circ}12'*$	—
— : $h \quad \quad : 101$	$56^{\circ}40'$	$56^{\circ}42'$
$e : g \quad 110 : 011$	$68^{\circ}8'*$	—
— : $u \quad \quad : 0\bar{1}1$	$99^{\circ}50'$	$99^{\circ}50'$
— : $h \quad \quad : 101$	$55^{\circ}6'$	$54^{\circ}55'$

Vinkeltabell:	funnet:	beräknadt:
k : n $0\bar{1}0 : \bar{1}01$	$88^{\circ}34'$	$88^{\circ}12'$
k' : g $010 : 011$	$61^{\circ}39'$	$61^{\circ}49'$
n : u $\bar{1}01 : 0\bar{1}1$	$46^{\circ}3'$	$45^{\circ}57\frac{1}{2}'$
u : g $0\bar{1}1 : 011$	$54^{\circ}20'$	$54^{\circ}32'$

På a framträder en af de optiska axlarne, snedt vid sidan mot g. På e synes också en axel. Axelplanet bildar på denna yta omkring 15° mot plattan, och vinkeln mellan normalen och axeln är omkring 28° . Dispersionen är asymmetrisk och $\rho < \nu$. Dubbelbrytningen är här negativ. Utsläckningsriktningen på e bildar omkring 44° mot kanten till a.

Anal. I. 0.2446 gr. lemnade 0.0936 gr. Pt samt 0.2191 gr. BaSO₄ motsvarande 0.030091 gr. S.

Anal. II. 0.2495 gr. lemnade 0.0945 gr. Pt samt 0.2197 gr. BaSO₄ med 0.0301867 gr. S.

Anal. III. 0.2224 gr. lemnade 6 CC. kväfgas vid 17°C och 761 Mm-s tryck. Detta blir red. 5.55 CC. = 0.0069717435 gr.

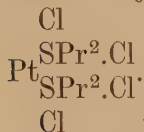
Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.		
				I.	II.	III.
Pt	—	195	— 38.23	38.22	38.23	—
S ²	—	64	— 12.55	12.30	12.10	—
N	—	14	— 2.74	—	—	3.13
C ¹²	—	144	— 28.24	—	—	—
H ²⁹	—	29	— 5.69	—	—	—
O ⁴	—	64	— 12.55	—	—	—
510				100.00		

Sedan den lösning, ur hvilken detta salt afsatt sig blifvit starkt koncentrerad, bildas icke vidare kristaller, men deremot afsätter sig en i vatten olöslig olja. Denna är löslig i alkohol och kloroform, men olöslig i eter. Analys, som verkställdes å denna olja, lemnade 33.98 % Pt samt 11.37 % S. Dessa tal stämma bäst med dem, som beräknas ur

OH
formeln $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SPr}^2.\text{ONO}^2 \\ \text{SPr}^2.\text{ONO}^2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ Denna fordrar nemligen 33.11% Pt samt 10.86%

S. Den vid bildningen af det basiska nitrattet frigjorda salpetersyran, skulle således oxiderat en annan del af nitrattet, och samtidigt skulle svafvelpropylen intagit den symmetriska ställningen. Behandlar man denna olja med stark saltsyra, erhålles den vackert gula tetrakloriden



Ur α -nitrattet har jag försökt framställa derivater utan att lyckas. Behandlar jag till exempel med 1 eller 2 mol. jodkalium i alkohollösning erhålles β -jodid i förra fallet tillsamman med oförändradt nitrat. I vattenlösning går reaktionen mycket trögare, men äfven härvid har jag ej lyckats erhålla rena produkter. Dessa försök böra emellertid vidare varieras.



Genom att till kaliumplatonitrit i vattenlösning sätta eqivalenta mängden propylsulfid afskiljes detta salt ganska lätt som en hvit fällning. Denna är svårlöslig i alkohol och eter, deremot löslig i kloroform. Smälter vid 210°C under samtidig sönderdelning. Saltet kristalliserar i mycket små prismatiska kristaller. Jag har endast kunnat mäta prismazonen, i hvilken vinklarne äro i ordning $65^{\circ}45'$, $48^{\circ}30'$, och $65^{\circ}45'$. På en af prismaytorna är utsläckningen rät.

Analys I. 0.2236 gr. lemnade 0.0832 gr. Pt samt 0.1917 gr. BaSO_4 med 0.02633958 gr. S.

Anal. II. 0.37 gr. lemnade 18 CC. qväfgas vid 14°C och 764 Mm-s tryck. Detta blir vid 0° och normaltryck 16.9 CC. = 0.021229 gr. N.

Häraf i procent:

enl. ber.			enl. anal.	
			I.	II.
Pt	— 195 —	37.29	37.20	—
S ²	— 64 —	12.24	11.78	—
N ²	— 28 —	5.35	—	5.73
O ⁴	— 64 —	12.24	—	—
C ¹²	— 144 —	27.53	—	—
H ²⁸	— 28 —	5.35	—	—
	523	100.00		

2. β -derivater.

Denna förening framställde jag i början på följande sätt. α -klorid togs på en kolf med vatten och försattes med 2 mol. SPr^2 . Vid omskakning uppkom härvid en tung rödgul olja, som icke ens efter 12 timmars upphettning med uppåtvänt kylrör kunde fås i lösning. Så länge blandningen förblef i kolfven förändrades den icke vidare. Den slogs därför i ett öppet kärl. På vätskans yta bildades då så småningom en ljusgul saltskorpa, under det att propylsulfid afdunstade. Troligen uppkommer härvid i första hand $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SPr}^2\text{SPr}^2.\text{Cl} \\ \text{SPr}^2\text{SPr}^2.\text{Cl} \end{smallmatrix}$, som sedan i beröring med luften afgifver 2 sulfid. Om man låter den uppkomna oljan komma i direkt beröring med luften, afgifves också propylsulfid, men den härvid erhållna produkten är en blandning af α - och β -klorid. För att erhålla ren produkt måste man således först låta oljan upptagas af vatten och i denna lösning sönderdelas. Detta går dock mycket långsamt, hvarför man lämpligast först framställer sulfatet och sönderdelar detta med klorkalium. Den ljusgula massan, som erhållits å ena eller andra sättet löses lätt i varm alkohol, samt kristalliserar derur i långa prismatiska, refflade kristaller. Smältpunkt 86°C .

Docent Weibull meddelar angående kristallformen: Kristallerna äro monoklina $a : b : c = 1.3732 : 1 : 0.6594$. $\beta = 89^\circ 2'$. Vanligen prismatiskt förlängda efter zonen $(110 - \bar{1}\bar{1}0)$. Utvecklade äro endast prismat a och b (110 och $\bar{1}\bar{1}0$), ortopinakoiden f (100) samt ett motsvarande dom g (101). Såväl utbildningen som resultatet af mätningarne tyckas ge vid handen att rombiska kristaller föreligga. Till följd af att flera ytor äro refflade, erhållas inga goda resultat. Den optiska orienteringen visar emellertid att föreningen är monosymmetrisk.

Vinkeltabell:	funnet	beräknadt
$f : a \quad 110 : 100$	$53^\circ 56' *$	—
$f : g \quad 100 : 101$	$63^\circ 34' *$	—
$g : h \quad 101 : \bar{1}00$	$52^\circ 16' *$	—
$g : a \quad 101 : 110$	$74^\circ 49'$	$74^\circ 48'$
$h : a \quad \bar{1}00 : 110$	$74^\circ 58'$	$75^\circ 8'$

Genomgång tydlig efter $f(100)$. På tunna blad efter f är utsläckningsriktningen parallel med kanten mellan f och a . Optiska axlarne ligga i symmetriplanet. På $f(100)$ framträder blott den ena axeln som bildar omkring 40° mot normalen till denna yta; första bissektrisen skulle sannolikt synas å basplanet. Dubbelbrytningen är svag; dispersion $\rho < v$. Pleokroism tydlig. Ljusabsorbtionen på f parallel med c -axeln gröngul, parallel med b -axeln ljusgrå.

Anal. I. 0.151 gr. salt lemnade efter afrykning 0.0586 gr. Pt.

Anal. II. 0.2 gr salt lemnade efter förbränning 0.0776 gr Pt samt 0.186 gr BaSO_4 innehållande 0.025545 gr. S.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
		I. II.
Pt — 195 —	38.84	38.81 38.80
S ² — 64 —	12.75	— 12.77
Cl ² — 71 —	14.14	— —
C ¹² — 144 —	28.69	— —
H ²⁸ — 28 —	5.58	— —
	502 100.00	

Då vid beredningen af α -klorid i början samma vilkor förefinnes som vid beredningen af β -klorid, nemligen sulfid i öfverskott, skulle man kunna tänka sig, att härvid äfven β -klorid skulle kunna bildas. Detta inträffar också, om man låter blandningen stå en längre tid. Skakar man deremot oafbrutet, tills oljan stelnat, erhålles endast α -klorid.



Sätter man bromkalium till en vattenlösning af β -sulfat, erhålles denna förening som en gul fällning. Genom att omskaka platobromkalium i vattenlösning med equivalenta mängden propylsulfid erhålles lätt samma salt. I detta fall erhålles således den symmetriska ställningen direkt. Den erhållna fällningen löses lätt i eter och kloroform, svårare i alkohol. Smältpunkt 105° C . Den kristalliserar i långa prismatiska gulröda kristaller, som sannolikt tillhöra rombiska systemet. Tydligt utbildade äro

endast de båda planparen, som bilda 90° mot hvarandra. Dessutom förekommer basplanet mycket dåligt utveckladt. Mätningar från detta till de båda planparen variera omkring 90° . Utsläckningsriktningen är rät å dessa båda ytor. På den bredare af dem framträda de båda optiska axlarne, hvars plan ligger i kristallens längdriktning vinkelrätt mot ytan. Axelvinkeln i glas är 87° och första bissektrisen sammanfaller med normalen. Dispersion tydlig $\rho > \nu$. Dubbelbrytningen är negativ. Genomgångar tydliga parallelt med planparen.

Anal. 0.2239 gr. subs. lemnade efter förbränning 0.0749 gr. Pt, 0.1343 gr. AgBr motsvarande 0.05714465 gr. Br samt 0.174 gr. BaSO⁴ med 0.0239076 gr. S.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 —	32.99	33.00
Br ² — 160 —	27.07	25.52
S ² — 64 —	10.83	10.67
C ¹² — 144 —	24.37	—
H ²⁸ — 28 —	4.74	—
	591	100.00

Platopropylsulfinjodid Pt^{SPr².I}_{SPr².I}

Detta salt har jag framställt af β -sulfat med jodkalium, af α -klorid med jodkalium i alkohollösning samt slutligen af platojodkalium med propylsulfid. Reaktionen i sistnämnda fall går mycket lättare än vid motsvarande försök med klor- och bromföreningarna och vid brom- lättare än vid klorföreningen. Det vill synas som, om inverkan gick lättare ju svagare haloiden är. Häraf kan man också förstå, hvarför endast i första fallet en semidi-ställning uppkommer. Propylsulfiden förmår nemligen i första hand endast lösa sammanhanget mellan platinans ena angreppspunkt och klore, så framt icke andra reaktioner samtidigt ega rum.

Den erhållna fällningen löses svårt i alkohol, lätt af eter och kloroform samt kristalliserar i långa, röda prismatiska kristaller, som smälta vid 133°C .

Utbildningen är likadan som hos β -bromiden och mätningarna lemna samma resultat. De optiska axlarna framträda å den smalare prismaytan och deras plan ligger i längdriktningen vinkelrätt mot ytan. Axelvinkeln i glas är 84 à 85° . Första bissektrisen sammanfaller med normalen å samma yta. Dispersionen tydlig $\rho < \nu$. Dubbelbrytningen är negativ.

Anal. I. 0.1363 gr. salt lemnade 0.0391 gr. Pt samt 0.0875 gr. BaSO_4 motsvarande 0.012403 gr. S.

Anal. II. 0.3083 gr. lemnade 0.0877 gr. Pt samt 0.2133 gr. AgI motsvarande 0.011522466 gr. I.

Anal. III. 0.2161 gr. subs. lemnade 0.0617 gr. Pt.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.		
				I.	II.	III.
Pt	— 195 —	28.47		28.68	28.44	28.55
S^2	— 64 —	9.34		9.10	—	—
I^2	— 254 —	37.08		—	37.37	—
C^{12}	— 144 —	21.02		—	—	—
H^{28}	— 28 —	4.09		—	—	—
	685	100.00				

β -cyanid?

Sätter man till β -sulfat cyankalium i öfverskott, löses den först erhållna fällningen lätt, under det att propylsulfid bortgår. Ur lösningen utkristalliserar sedan det karakteristiska dubbelsaltet, platocyankalium. Om man använder equivalenta mängden cyankalium, får man visserligen en förblifvande fällning, men icke desto mindre märkes lukt af propylsulfid. Fällningen är ytterst svårlöslig i alkohol, eter och kloroform, samt återstår efter lösningsmedelns afdunstning som en hvit fernissa. Vid analys erhöles 57.08 % Pt samt 6.79 % S. β -cyanid fordrar 40.37 % Pt och 13.25 % S. Reaktionen har således ej gått jemnt, utan har antagligen något dubbelsalt med högre platinahalt samtidigt bildats. Jag har också försökt sönderdela platocyankalium med propylsulfid, men utan att lyckas. Detta kunde nästan på förhand väntas, eftersom cyankalium så lätt förmådde uttränga sulfiden vid föregående försök.



Genom att försätta β -sulfat med barythydrat, tills svafvelsyran blifvit utfäld, erhöles en alkaliskt reagerande lösning, som, efter stark koncentration, kvarlemnade en tjockflytande okristalliserande massa. Denna löstes i vatten och i lösningen inleddes kolsyra. Efter afdunstning återstod en likadan kropp, karbonatet, som med saltsyra under kolsyreutveckling öfverfördes till klorid.



Detta erhålles lättast genom att, sedan man till α -kloriden satt 2 mol. propylsulfid, omskaka blandningen med 1 mol. silfversulfat. Reaktionen går härvid särdeles lätt. Klorasilfver afskiljes och en gul lösning uppkommer. Denna, som sannolikt innehåller dipropylsulfinsulfatet, afger, långsamt vid vanlig temperatur, fortare vid lindrig upphettning 2 mol. propylsulfid. Sätter man till den nyss beredda lösningen klorkalium, erhåller man den tunga oljan tillbaka, men har man först aflägsnat 2SPr^2 erhålles ren β -klorid. Efter stark koncentration återstår β -sulfatet som en sirupstjock vätska, hvilken småningom afsätter ett ljusgult salt bestående af snedt afstympade prismor.

Analys. 0.3612 gr. salt, torkadt mellan filterpapper, gaf 0.1329 gr. Pt samt 0.4629 gr. BaSO^4 innehållande 0.06360246 gr. S.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt	— 195 — 37.00	36.79
S ³	— 96 — 18.22	17.60
C ¹²	— 144 — 27.32	—
H ²⁸	— 28 — 5.31	—
O ⁴	— 64 — 12.15	—
	527 100.00	



Genom dubbel sönderdelning af β -sulfat med bariumnitrat erhöles detta salt i lösning. Sedan fällningen frånfiltrerats, fick lösningen frivil-

ligt afdunsta, hvarvid en mörkfärgad tjock vätska återstod. Denna är äfven löslig i alkohol, eter och kloroform.



Om man till β -sulfat sätter kaliumnitrit, erhålles denna förening som en hvit fällning. Samma salt erhålles också, om man utsätter sulfatet för ångorna af ryk. salpetersyra. Det är något lösligt i vatten, lätt i alkohol och kloroform, svårt i eter. Smältpunkt omkring 195°C .

Kristalliserar i monoklina systemet i stora, väl utbildade taflor af rombisk form. $\beta = 71^\circ 50'$. $a:b:c = 0.74447:1:?$

Utbildade äro endast basplanet a (001) samt prismat b och c' (110 och $\bar{1}10$). Kristallerna äro tafvelformiga genom utvecklingen af basplanet.

Vinkeltabell:	funnet
$a:b$ 001:110	— $75^\circ 20'$ *
$b:c'$ 110: $\bar{1}10$	— $70^\circ 32'$ *

Båda optiska axlarna framträda å basplanet. Deras plan ligger i den längre diagonalens riktning vinkelrätt mot symmetriplanet. Dispersionen mycket stark. Axelvinkeln i glas för rött ljus 108° för blått 87° . Dubbelbrytningen är negativ och utsläckningen är diagonal.

Anal I. 0.2508 gr. salt lemnade 0.0939 gr. Pt samt 0.2123 gr. BaSO_4 med 0.02917002 gr. S.

Anal. II. 0.3319 gr. gaf 16 C C. qväfgas vid 19°C och 760 Mm-s tryck. Detta blir reduceradt till 0° och 760 Mm. $14.6 \text{ C C.} = 0.018340082 \text{ gr. N.}$

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.	
				I.	II.
Pt	—	195	— 37.29	37.44	—
S ²	—	64	— 12.24	11.63	—
N ²	—	28	— 5.35	—	5.52
O ⁴	—	64	— 12.24	—	—
C ¹²	—	144	— 27.53	—	—
H ²⁸	—	28	— 5.35	—	—
		523	100.00		



β -sulfat försattes med surt kromsyradt kali, så länge fällning uppkom. Denna utgjordes af en röd seg massa, som småningom stelnade. Efter fränfiltrering behandlades den med alkohol och kloroform. Den löses lätt i kloroform, deremot är den olöslig i eter. Efter åtskilliga omkristalliseringar erhöles röda, korta prismatiska kristaller, hvilkas ytor voro lamellformigt streckade. Vid lösning i alkohol får man icke värma lösnin- gen, ty då sker lätt sönderdelning och kromsyran reduceras till kromoxid. Antagligen är detta grunden till att neutralt och icke surt kromat er- hållits. Vid användande af neutralt kromsyradt kali till fällning erhålles saltet lättare rent.

Anal. I. 0.1009 gr. lemnade vid förbränning 0.0821 gr. BaSO^4 mot- svarande 0.01128875 gr. S.

Anal. II. 0.1587 gr. afröks med salpetersyra samt lemnade 0.0798 gr. återstod, bestående af platina och kromoxid.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.	
				I.	II.
Pt	—	195	—	35.64	—
Cr	—	52	—	9.51	—
			Cr^2O^3	13.89	—
S^2	—	64	—	11.70	11.18
O^4	—	64	—	11.70	—
C^{12}	—	144	—	26.33	—
H^{28}	—	28	—	5.12	—
		547		100.00	

$\text{Pt} + \text{Cr}^2\text{O}^3$ enl. beräkning 49.53 %.



Uppkommer som en svårlöslig fällning, om man till en koncentrerad β -sulfatlösning sätter ammoniumoxalat. Under mikroskopet visar den sig bestå af stafformiga hopgyttrade kristaller. De lösas i mera vatten af- vensom i alkohol och kloroform.

Analys. 0.1961 gr. lemnade 0.0738 gr. platina samt 0.173 gr. BaSO_4 med 0.0237702 gr. S.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 —	37.57	37.63
S ² — 64 —	12.33	12.12
C ¹⁴ — 168 —	32.37	—
H ²⁸ — 28 —	5.40	—
O ⁴ — 64 —	12.33	—
	<u>519</u> <u>100.00</u>	

Platopropylsulfirrhodanid $\text{Pt}_{\text{SPr}^2.\text{SCy}}^{\text{SPr}^2.\text{SCy}}$.

Erhålles som en gul fällning, då man till β -sulfat sätter rhodankalium. Denna löses lättast i kloroform, samt kristalliserar derur i tjocka, sneda, otydliga kristaller. Smältpunkt 70°C.

Anal. I. 0.2081 gr. salt gaf 0.0753 gr. Pt.

Anal. II. 0.317 gr. lemnade 0.1118 gr. Pt samt 0.5137 gr BaSO_4 motsvarande 0.07058238 gr. S. (Förbränningen gick något för fort.)

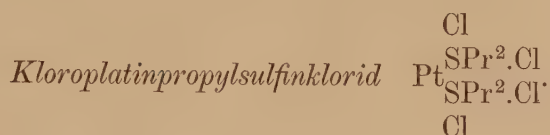
Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.	
		I.	II.
Pt — 195 —	35.64	36.17	35.26
S ⁴ — 128 —	23.40	—	22.26
N ² — 28 —	5.12	—	—
C ¹⁴ — 168 —	30.72	—	—
H ²⁸ — 28 —	5.12	—	—
	<u>547</u> <u>100.00</u>		

Slutligen har jag äfven försökt β -sulfats förhållande till en del andra salter. Med fluorkalium erhålles ingen fällning, med ferrocyanikalium en vackert gul, med fosforsyrade, borsyrade, ättiksyrade salter ingen, med sulfiter en hvit. Det undersvafvelsyrade saltet har jag framställt genom att fälla β -sulfatet med undersvafvelsyrad baryt. Detta är, såsom amfid-salterna i allmänhet, mycket lösligt i vatten, samt återstår efter afdunst-

ningen som tjock vätska. Jag har emellertid icke närmare undersökt denna förening.

B. Med 4-värdig platina.



Behandlas α -klorid med klorvatten vid lindrig värme, absorberas klor och den förut smälta massan stelnar. Efter slutad inverkan renas den erhållna produkten genom lösning i kokande alkohol. Vid afsvalning kristalliserar den derur i citrongula bladiga kristaller. Dessa äro mest svårlösliga i eter samt smälta vid 139°C . Samma salt erhålles äfven, om man behandlar β -klorid på liknande sätt. Alltså har vid första beredningsmetoden omlagring inom molekulen egt rum, så att den beständigare symmetriska ställningen uppkommit. I afsigt att få motsvarande salt med propylsulfiden i semi-ställningen behandlade jag såväl natriumplatinaklorid som platinaklorid med 2 mol. SPr^2 . Reaktionen försiggick lättare än vid motsvarande försök med platoklorkalium, men äfven härvid erhöles samma förening. Med 4-värdig platina synes således endast en serie salter existera.

Angående kristallformen meddelar Docent Weibull:

Preparatet är monoklint. $\beta = 89^\circ 8'$, $a : b : c = 1.8265 : 1 : 2.3087$. Citrongula kristaller, vanligen förlängda i b-axelns riktning. De synas oftast symmetriskt utbildade i tvenne riktningar och vid mätningar äro afvikelserna från det rombiska systemet ringa. ($\beta = 89^\circ 8'$). Uppträdande ytor: basplanet a (001), som alltid öfverväger, domorna b och d ($\bar{1}01$ och 101), ortoplanparet c (100) samt pyramiderna m, n (111 , $1\bar{1}1$) och g, h ($\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$). Genomgångar efter a (001).

Vinkeltabell:	funnet	beräknadt
a : d 001 : 101	$51^\circ 20'$	$51^\circ 7'$
— : b — : $\bar{1}01$	$52^\circ 11' ^*$	—
b : c' $\bar{1}01$: $\bar{1}00$	$38^\circ 41' ^*$	—
a : n 001 : $1\bar{1}1$	$68^\circ 50' ^*$	—
— : g — : $\bar{1}11$	$69^\circ 48'$	$69^\circ 33\frac{1}{2}'$
h : g $\bar{1}\bar{1}1$: —	$110^\circ 40'$	$110^\circ 33'$

Vinkeltabell:	funnet	beräknadt
n : m $\bar{1}\bar{1}1 : 111$	—	109°46'
c : m $100 : 111$	63°1'	63°3'
c' : g $100 : \bar{1}11$	63°50'	63°36'

På taflor efter a (001) är utsläckningen rät och optiska axelplanet är vinkelrätt mot symmetriplanet samt bildar omkring 15° mot normalen till a. Dubbelbrytningen är här negativ. Dispersionen för olika ljusstrålar mycket stor. Jag fann axelvinkeln i glas: 95° för rött, 89° 18' för blått. Pleokroism ej märkbar.

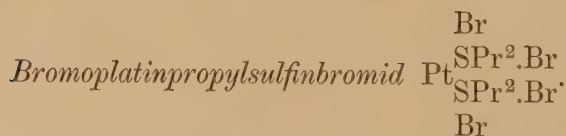
Analys I. 0.2141 gr. salt lemnade 0.1748 gr. BaSO_4 motsvarande 0.023961 gr. S.

Anal. II. 0.222 gr. lemnade 0.076 gr. Pt, 0.2193 gr. AgCl motsvarande 0.05423289 gr. Cl samt 0.1806 gr. BaSO_4 med 0.02481444 gr. S.

Anal. III. Af 0.1853 gr. erhöles 0.0628 gr Pt och 0.183 gr. AgCl = 0.0452559 gr. Cl.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.		
				I.	II.	III.
Pt	—	195	—	34.03	—	34.23 33.89
Cl ⁴	—	142	—	24.78	—	24.43 24.42
S ²	—	64	—	11.17	11.19 11.17	—
C ¹²	—	144	—	25.13	—	—
H ²⁸	—	28	—	4.89	—	—
				573	100.00	



Detta salt uppkommer, om man behandlar β -bromid med bromvatten, så länge brom upptages. Samma förening erhöles jag också, då jag behandlade β -sulfat med bromvatten i afsigt att framställa bromo-sulfat.

Saltet löses trögt i alkohol, lätt i kloroform och ur en blandning af båda kristalliserar det i långa mörkröda prismor. Smältpunkt 141° C.

Kristallerna tillhöra monoklina systemet. $\beta = 85^\circ 39' 30''$ a : b : c = 2.5186 : 1 : 3.4126. Observerade ytor äro: basplanet b (001), ortodomorna

a (101) och c ($\bar{1}01$) samt pyramiderna d (111) och e ($1\bar{1}1$). Genom utvecklingen af domorna och basplanet blifva kristallerna prismatiska.

Vinkeltabell:	funnet:	beräknadt:
a : d 101 : 111	$62^{\circ}52'*$	—
— : b — : 001	$50^{\circ}47'*$	—
b : c 001 : $\bar{1}01$	$56^{\circ}25'*$	—
c : d $\bar{1}01$: 111	$82^{\circ}13'$	$82^{\circ}15'$
b : e 001 : $1\bar{1}1$	$73^{\circ}8'$	$73^{\circ}14'$

Utsläckningsriktningen är rät på alla ytorna i prismazonen. Pleokroism ej märkbar.

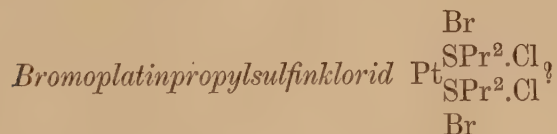
Anal. I. Af 0.2037 gr. salt erhöles 0.054 gr. Pt samt 0.1275 gr. BaSO^4 motsvarande 0.01751 gr. S.

Anal. II. 0.2287 gr. lemnade 0.0605 gr. Pt, 0.224 gr. AgBr motsvarande 0.095312 gr. Br.

Anal. III. 0.2535 gr. gaf 0.0658 gr. Pt, 0.2531 gr. AgBr med 0.10769405 gr. Br. och 0.1565 gr. BaSO^4 innehållande 0.0215031 gr. S.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.			
				I.	II.	III.	
Pt	—	195	—	25.97	26.50	26.45	25.95
S ²	—	64	—	8.52	8.59	—	8.48
Br ⁴	—	320	—	42.61	—	41.67	42.48
C ¹²	—	144	—	19.17	—	—	—
H ²⁸	—	28	—	3.73	—	—	—
		751		100.00			



Genom att behandla β -klorid med bromvatten till full mättning erhålles denna förening. Den röda massan behandlas först med varm alkohol, för att befria den från möjligen oförändrad β -klorid, samt omkristalliseras derefter ur en blandning af alkohol och kloroform. Härvid bildas rödgula prismatiska kristaller, som smälta vid 129° C. Behandlar man tetraklorid med 2 mol. bromkalium, borde man erhålla kloro-bromid. Jag har utfört

försöket med bromkalium i alkohollösning (i vattenlösning lyckas det ej) samt erhållit en produkt, liknande den vid förra metoden med samma smältpunkt. Slutligen har jag vid försigtig klorering af β -bromid likaledes erhållit densamma. Huruvida dessa föreningar äro identiska, kan endast genom kristallografisk undersökning afgöras, men tyvärr har jag icke, trots många omkristalliseringar, erhållit mätbara kristaller. Antagligt är emellertid, att de äro fullkomligt identiska och kloreu således vid de olika metoderna intagit den för föreningens existens mest passande platsen, vare sig vid svafvet, såsom den mest basiska, eller direkt vid platinan.

Anal. I. 0.3285 gr. salt (enligt första beredningen) lemnade 0.097 gr. Pt samt 0.226 gr. BaSO_4 motsvarande 0.0310524 gr. S.

Anal. II. 0.249 gr. subs. (enligt andra bered.) gaf 0.0728 gr. Pt samt 0.1755 gr. BaSO_4 med 0.0241137 gr. S.

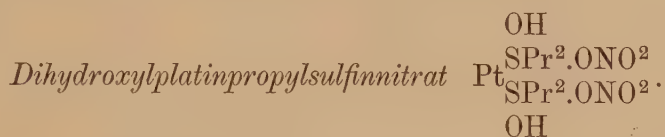
Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.	
				I.	II.
Pt	—	195	—	29.46	29.53
S ²	—	64	—	9.67	9.45
Cl ²	—	71	—	10.72	—
Br ²	—	160	—	24.17	—
C ¹²	—	144	—	21.75	—
H ²⁸	—	28	—	4.23	—
				662	100.00

Motsvarande jodföreningar har jag förgäfvets sökt framställa. Då jag behandlade β -jodid med 2 jod, båda lösta i kloroform, återstod efter lösningsmedlets afdunstning en blandning af jod och den använda jodiden. Sedan joden blifvit löst i en utspädd lösning af svafvelsyrligt natron, återstod ren β -jodid. Joden förmådde således ej stegra platinans atomvärde. Jag utgick då från en förening med 4-värdig platina, nemligen kaliumplatinajodid, och sönderdelade denna med propylsulfid. Härvid uppkom emellertid en svartfärgad massa, som luktade starkt af jod. Denna omlöstes i såväl kloroform som eter, utan att tydliga kristaller kunde erhållas. Någon analys utfördes ej, emedan jod afdunstade hela tiden. Om tetrajodiden existerar, är den således mycket obeständig.

Slutligen behandlade jag tetrakloriden med 2 mol. jodkalium i alkohol-lösning. Inverkan gick lätt och en röd lösning erhöles. Sedan denna afdunstat och klorkalium aflägsnats, återstod en blandning af tetra-klorid, β -jodid och fri jod. Antagligen har hälften af den använda tetrakloriden blifvit oangripen och hälften öfverförts till tetrajodid, som straxt sönderdelats i β -jodid och fri jod.

Till amfidsalterna, åtminstone de, med hvilka jag försökt, nemligen sulfat, nitrat och nitrit, synes icke haloid direkt kunna adderas på grund af den lätthet, hvarmed syran uttränges och rena haloidderivat uppkomma. Å andra sidan sönderdelas tetrakloriden icke af silfversulfat eller kalium-nitrit. Af silfverniträt deremot sönderdelas den lätt.



Vid behandling af tetraklorid med 4 mol. silfverniträt i alkohollösning afskildes en gulhvīt flockig fällning. Sedan denna blifvit fullständigt uttvättad, innehöll den icke något organiskt, men hade likväl ett för klor-silfver främmande utseende. Detta berodde på närvaron af någon platina-förening. Antagligen förekommer i fällningen ett dubbelsalt mellan klor-silfver och platinaklorid, eller samma förening, som uppkommer, då man till en lösning af den senare sätter silfverniträt. Denna kan emellertid ej ha bildats, så framt ej en del af tetrakloriden sönderdelats och aflemnats sin propylsulfid. Analys af den erhållna fällningen lemnade endast 1.5 % platina, hvilket visar, att endast en ringa bråkdel af tetrakloriden sönderdelats på detta sätt. — Filtratet, som reagerade starkt surt, fick frivilligt afdunsta. Härvid återstod en rödgul segflytande olja, som var olöslig i vatten och eter, men deremot lättlös i alkohol och kloroform. Direkt analys af denna, först behandlad med eter, lemnade 6.5 % qväfve. Hade det varit rent tetraniträt, skulle procenttalet varit 8.2. Oljan behandlades derefter upprepade gånger med vatten, som småningom antog sur reaktion. Sedan detta icke mer kunde iakttagas, torkades den och analyserades å nyo.

Anal. I. 0.3278 gr. lemnade 0.1113 gr. Pt samt 0.2613 gr. BaSO_4 med 0.03590262 gr. S.

Anal. II. 0.2557 gr. lemnade 0.0868 gr. Pt och 0.2141 gr. BaSO_4 med 0.02943875 gr. S.

Anal. III. 0.3284 gr. gaf 14 CC. qväfgas vid 18°C . och 757 Mm-s tryck. Detta blir vid 0° och normalt tryck 12.8 CC. = 0.016078976 gr. N.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.		
				I.	II.	III.
Pt	—	195	—	33.11	33.95	33.94
S ²	—	64	—	10.87	10.95	11.51
N ²	—	28	—	4.75	—	—
C ¹²	—	144	—	24.45	—	—
H ³⁰	—	30	—	5.09	—	—
O ⁸	—	128	—	21.73	—	—
		589		100.00		

Antagligen bildas således vid denna reaktion i första hand tetra-nitrat, som emellertid snart sönderdelas. Motsvarande ammoniakförening

förhåller sig på analogt sätt. Behandlas nemligen $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H}^3\text{N}.\text{Cl} \\ \text{H}^3\text{N}.\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ med silfver-

salt i vattenlösning erhålles $\text{Pt} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H}^3\text{N}.\text{ONO}^2 \\ \text{H}^3\text{N}.\text{ONO}^2 \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Kloro-nitratet sökte jag framställa genom att vid kloridens sönderdelning endast använda 2 mol. silfverniträt. Detta lyckades emellertid icke, utan halfva den använda mängden blef osönderdelad. Jag behandlade då det basiska nitratet med stark saltsyra (utspädd invercade icke), men erhöi härvid tetraklorid tillbaka.

C. Dubbelsalter.



Då jag löste α -klorid i alkohol, utspädd med vatten, afsatte sig vid afdunstningen en ljusgul kristallmassa till utseendet alldeles olika α -klori-

den, men med samma procentiska sammansättning och således dermed isomer. Trots upprepade omkristalliseringar bibehöll den sitt utseende. Denna förening är ytterst löslig i de vanliga lösningsmedlen samt smälter vid 63° C. Den kristalliserar i tunna bladiga kristaller, som tillhöra rombiska systemet. De äro emellertid så dåligt utbildade, att jag ännu ej kunnat anställa några mätningar. Båda optiska axlarne synas å den breda ytan. Axelplanet är vinkelrätt deremot och första bissektrisen sammanfaller med normalen. Dispersionen är tydlig, rombisk; $\rho > \nu$. Axelvinkeln i glas är för rött ljus $87\frac{1}{2}^{\circ}$ och för blått 85° . Dubbelbrytningen negativ.

Anal. I. 0.2971 gr. lemnade 0.1144 gr. Pt.

Anal. II. Af 0.2576 gr. erhöles 0.0996 gr. Pt samt 0.1452 gr. AgCl med 0.03590796 gr. Cl.

Anal. III. 0.2555 gr. lemnade 0.2302 gr. BaSO_4 med 0.0316 gr. S.

Häraf i procent:

	enl. ber.		enl. anal.		
			I.	II.	III.
Pt ²	— 390 —	38.84	38.50	38.66	—
S ⁴	— 128 —	12.75	—	—	12.37
Cl ⁴	— 142 —	14.14	—	13.93	—
C ²⁴	— 288 —	28.69	—	—	—
H ⁵⁶	— 56 —	5.58	—	—	—
	1004	100.00			

Bland platina-ammoniäkföreningarna finnas 4 bättre bekanta isomera klorider, som på en platina innehålla 2 H³N och 2 Cl, nemligen $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{aaCl}}$

aCl

(a = H³n), $\text{Pt}_{\text{aCl}}^{\text{aCl}}$, $\text{Pt}_{\text{aaClCl}}^{\text{aaClCl}}$ samt slutligen $\text{Pt}_{\text{aaClCl}}^{\text{aaClCl}}$ Pt. Bland dessa skulle

aCl

således motsvarigheten till ifrågavarande förening vara platodiammin-kloroplatinitet eller det så kallade Magnus' gröna salt. Vore detta fallet, borde man kunna framställa dem på analogt sätt. Magnus' salt framställes som bekant genom att till platodiamminkloriden sätta plato-klorkalium. Jag utgick från dipropylsulfinsulfatet och tillsatte 1 mol.

platoklorkalium, hvarvid jag tänkte att reaktionen skulle gå på följande sätt

$$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{O} \\ \text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{O} \end{smallmatrix} \text{SO}_2 + \begin{smallmatrix} \text{KClCl} \\ \text{KClCl} \end{smallmatrix} \text{Pt} = \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{ClCl} \\ \text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{ClCl} \end{smallmatrix} \text{Pt} + \text{K}^2\text{SO}_4.$$

Detta lyckades också delvis, så att större mängden af den erhållna fällningen utgjorde den sökta föreningen, men dessutom uppkom äfven β -klorid. Då disulfinföreningen sjelf lätt sönderdelas under afskiljande af 2 mol. SPr^2 , är detta emellertid lätt förklarligt. N-atomerna deremot binda hvarandra med större styrka. Behandlas således Magnus' salt med silfversulfat, erhålles diamminsulfat, under det att platinakloruren afskiljes i förening med klor-silfver. Behandlas deremot denna förening på samma sätt, upplöses radikalen och 2 mol. β -sulfat erhållas. Sätter man slutligen till ammoniakföreningen klorvatten, adderas klore till den i öfrigt oförändrade komplexen. Här deremot erhålles tetra-klorid.

Af de anförda reaktionerna är det således endast den första, som talar för den angifna formeln, men jag anser att denna är till fullo afgörande. Deremot talar ingen för antagandet af en sammansättning, som vore analog med den fjerde isomera ammoniakföreningen.



Detta dubbelsalt försökte jag först framställa genom att behandla α -klorid med platoklorkalium i vattenlösning. Inverkan gick härvid trögt, hvarför jag löste α -kloriden (β -klorid lemnar samma resultat) i alkohol och satte denna lösning till vattenlösningen, då en gul fällning uppkom. Samma fällning kan man framställa ännu bekvämare genom att jemnt fälla β -sulfat med platoklorkalium. Den på ena eller andra sättet framställda föreningen är nästan olöslig i alkohol men någorlunda löslig i klorform. Den kristalliserar derur i tunna, glänsande taflor af nästan kvadratisk form. Dessa, som blifva matta och ogenomskinliga så snart de komma i luften, smälta vid 185°C . Genom att omedelbart lägga kristallerna i olja lyckades jag optiskt undersöka dem. De tillhöra rombiska systemet. Båda axlarne äro synliga och bilda en vinkel af omkring 25° . Axelplanet ligger vinkelrätt mot ytan i diagonalens riktning. Första bis-

sektrisen sammanfaller med normalen. Dispersionen $\rho > 0$ och dubbelbrytningen negativ.

Anal. I. 0.168 gr. lemnade 0.0851 gr. Pt, 0.125 gr. AgCl innehållande 0.0309125 gr. Cl samt 0.1031 gr. BaSO⁴ med 0.01416594 gr. S.

Anal. II. 0.23 gr. gaf 0.1172 gr. Pt.

Häraf i procent:

	enl. ber.		enl. anal.	
			I.	II.
Pt ² — 390 —	50.78		50.65	50.95
Cl ⁴ — 142 —	18.49		18.40	—
S ² — 64 —	8.33		8.43	—
C ¹² — 144 —	18.75		—	—
H ²⁸ — 28 —	3.65		—	—
	768	100.00		

Då detta salt enligt analysen innehåller på en atom platina en svavel och två klor, skulle man också kunna uppställa formeln $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{SPr}^2\text{Cl}}$.

Vore denna riktig, borde man med silfversulfat erhålla motsvarande sulfat och af detta andra derivater. Jag behandlade därför fällningen med equivalenta mängden silfversalt och upphettade en längre tid på vattenbad. Omsättningen gick mycket trögt, hvilket visar mer än vanlig beständighet hos föreningen. Sedan reaktionen egt rum, erhöles emellertid β -sulfat i lösningen och platinaklorur afskild tillsamman med klorsilfret.

Häraf synes, att föreningen måste innehålla såväl komplexen $\text{Pt}_{\text{SPr}^2}^{\text{SPr}^2}$ som PtCl^2 och alltså ha den först angifna sammansättningen.

Behandlas detta salt under alkohol med 2 mol. SPr^2 , erhålles lätt lösning och ur denna afsätter sig närmast föregående dubbelsalt,

$\text{Pt}_{\text{SPr}^2\text{SPr}^2\text{Cl}}^{\text{SPr}^2\text{SPr}^2\text{Cl}}\text{Pt}$. Sulfiden har således adderats till, utan att dubbelbindningen mellan kloratomerna upphäfts.

Om man behandlar denna förening med klorvatten, borde vid fullständig inverkan följande salt uppkomma $\text{Cl}^2\text{Pt}_{\text{SPr}^2\text{Cl}}^{\text{SPr}^2\text{Cl}}\text{Pt}$. Försöket utför-

des med dubbelsaltet under vatten vid lindrig värme. Härvid blef emellertid vattenlösningen gulfärgad och visade sig innehålla platinaklorid, under det att den återstående delen af fällningen var oförändrad. Jag försökte då framställa platopropylsulfinkloroplatinat $\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}\text{PtCl}_2$ genom $\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}$

att sammanblanda α -klorid med såväl natriumplatinaklorid som platinaklorid, men efter afdunstning återstodo de oförändrade blandningsdelarne. Detta kunde nästan på förhand väntats, eftersom föregående försök misslyckades.



Framställes genom att lösa β -jodid i alkohol samt tillsätta eqvivalenta mängden platojodkalium i vattenlösning. Föreningen utfaller då såsom en mörkröd fällning, hvilken är nästan olöslig i alkohol samt ganska svårlöslig i kloroform. Den kristalliserar härur i små mörkröda, prismatiska kristaller. Smältpunkt 161°C .

Analys. 0.2598 gr. lemnade 0.0894 gr. Pt samt 0.2153 gr. AgI med 0.11632659 gr. I.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt ² —	390 — 34.39	34.41
I ⁴ —	508 — 44.80	44.77
S ² —	64 — 5.64	—
C ¹² —	144 — 12.70	—
H ²⁸ —	28 — 2.47	—
	1134 100.00	

Behandlas detta salt med silfversulfat, erhålles liksom vid det förra β -sulfat i lösningen och platinajodur bland jodsilfret. Tillsätter man deremot 2 mol. SPr^2 , upplöses dubbelbindningen och 2 mol. β -jodid erhållas.



Eqivalenta mängder platinasalt och qvicksilfverklorid löstes i alkohol och hopblandades. Efter afdunstning utkristalliserade blekgula kristaller. Smältpunkt 82°C.

Kristallerna tillhöra rombiska systemet; $a : b : c = 0.55431 : 1 : 0.59096$. Utbildade ytor äro: brachydiagonala planparet e (010), makrodomat b (101) samt prismat d (110) och c ($\bar{1}10$). Dessa ytor hålla hvarandra vanligen i jämnvigt, men ibland är e (010) starkare utbildad, då tafvelformiga kristaller uppkomma.

Vinkeltabell:	funnet	beräknadt
$c : d \bar{1}10 : 110$	57°40'*	—
$— : b — : 101$	50°15'*	—
$a : b \bar{1}01 : 101$	86°20'	86°14'
$b : e 101 : 010$	89°59½'	90°

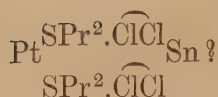
En tydlig genomgång finnes parallelt med brachypinokoiden (010). På denna är utsläckningen parallel med prismakanterna. Optiska axlarne torde synas å basplanet.

Anal. I. 0.1004 gr. salt lemnade 0.0252 gr. Pt.

Anal. II. 0.346 gr. lemnade efter förbränning 0.0865 gr. Pt kvar i skeppet. Qvicksilfversaltet, som afsatt sig i röret, löstes samt fälades med vätesvafva. Efter rening erhöles 0.1045 gr. HgS motsvarande 0.0900894 gr. Hg.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.	
				I.	II.
Pt	—	195	— 25.23	25.10	25.00
Hg	—	200	— 25.87	—	26.03
Cl ⁴	—	142	— 18.37	—	—
S ²	—	64	— 8.28	—	—
C ¹²	—	144	— 18.63	—	—
H ²⁸	—	28	— 3.62	—	—
773				100.00	



α -klorid och tennklorur, lösta i alkohol gifva vid sammanblandning en röd oljig fällning, som småningom hårdnar utan att dock blifva fullkomligt fast. Denna löses lätt i kloroform, men är svårlöslig i alkohol och eter.

Med guldchlorid lyckades jag ej framställa något dubbelsalt på grund af den lätthet, hvarmed denna reduceras. Jag blandade, som vanligt, salterna i alkohollösning samt lät lösningen frivilligt koncentreras. Vid afdunstningen bildades såväl tunna gula kristaller som ett brunt pulver. Kristallerna voro emellertid tetraklorid och pulvret metalliskt guld.

Reaktionen har således gått enligt följande reaktionsformel: $3\text{Pt}(\text{SPr}^2)^2\text{Cl}^2 + 2\text{AuCl}^3 = 3\text{Pt}(\text{SPr}^2)^2\text{Cl}^4 + 2\text{Au}$.

Jag har visserligen icke försökt med platinan från början 4-värdig, men det är knappast troligt, att något dubbelsalt dervid skulle bildas. Visade det nemligen någon benägenhet att uppkomma, kunde detta ske vid föregående försök, då en del af platosumföreningen blifvit öfverförd till platin- och ännu oförändrad guldchlorid finnes kvar.

Slutligen har jag sökt framställa dubbelsalter med kobolt, nickel, koppar, jern och zink utan att lyckas. Mera negativa element måste användas.

I afsigt att framställa $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{SPr}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{ONa} \\ \text{SPr}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{ONa} \end{array}$ behandlade jag α -klorid med 2 mol. natriumsulfit. α -kloriden löstes lätt och en hvit fällning uppkom, under det att propylsulfid afskildes. Fällningen, tvättad med alkohol, visade sig under mikroskopet bestå af en magma af fina nålar. En del löstes i kokande vatten och återstod vid afdunstning som en hvit fernissa. Analysen utvisade emellertid, att svafvelsyrligheten utträngt sulfiden fullständigt under bildning af det svårlösliga dubbelsaltet $3 \text{Na}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SO} + \text{Pt} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SO} + 1\frac{1}{2}\text{aq}$.

Anal. I. 0.0859 gr. lemnade efter afrykning med svafvelsyra 0.0774 gr. återstod. Af denna erhöles 0.0247 gr. Pt. Skilnaden utgjordes af 0.0527 gr. Na^2SO^4 motsvarande 0.01751 gr. Na.

Anal. II. 0.146 gr. behandlades på samma sätt och lemnade 0.0416 gr. Pt och 0.0898 gr. $\text{Na}^2\text{SO}^4 = 0.02909$ gr. Na.

Anal. III. 0.1236 gr. förbrändes och gaf i skeppet 0.1108 gr. innehållande 0.0352 gr. Pt samt 0.0756 gr. Na^2SO^4 motsvarande 0.02449 gr. Na. Vidare erhöles 0.1782 gr. BaSO^4 med 0.02447 gr. S.

Häraf i procent:

enl. ber.			enl. anal.		
			I.	II.	III.
Pt	— 195 —	28.68	28.75	28.49	28.48
Na^6	— 138 —	20.29	19.96	19.92	19.81
S^4	— 128 —	18.83	—	—	19.79
O^{12}	— 192 —	28.24	—	—	—
$1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$	— 27 —	3.96	—	—	—
	680	100.00			

Då detta natrondubbelsalt på grund af sin svåröslighet lätt uppkommer, trodde jag att försöket skulle lyckas bättre genom användande af ammoniumsulfid, men äfven härvid utträngdes propylsulfiden.

II. Isopropylsulfinföreningar.

Med isopropylsulfid har jag endast erhållit en bas med 2-atomig platina, innehållande radikalen $\text{Pt}_{\text{SiPr}^2}^{\text{SiPr}^2}$ ($\text{iPr} = (\text{CH}^3)^2\text{CH}$) · platosisopropylsulfid-, samt motsvarande med 4-värdig platina. Salter med denna radikal kallar jag γ -derivater.

A. Med 2-värdig platina.



Denna förening framställes genom att försätta platoklorkalium i vattenlösning med 2 mol. isopropylsulfid. Vid omskakning afskiljes först en gulaktig halfflytande massa, som efter några timmar stelnar. Då vid denna beredning endast en klorid erhålles, kan man lika gerna öfverlemna blandningen åt sig sjelf, hvarvid så småningom en gul flockig fällning

uppkommer. Denna frånfiltreras och tvättas samt renas genom lösning i kokande alkohol. Den löses häri med stor svårighet, hvarför den vid afsvälning utfaller i fina nålar. I eter löses den också trögt, men deremot mycket lätt i kloroform. Ur en blandning af alkohol och kloroform kristalliserar den i tumslånga, väl utbildade kristaller. Smältpunkt 163°C .

Löslighetsbestämning. 9.7075 gr. vid 15°C mättad alkohollösning innehöll 0.037 gr. klorid. 1 del fordrar således till lösning 264 delar alkohol.

Docent Weibull meddelar angående kristallformen: Saltet kristalliserar asymmetriskt. $\alpha = 93^{\circ}8'$, $\beta = 84^{\circ}30\frac{1}{2}'$, $\gamma = 90^{\circ}2'$. $a : b : c = 1.3847 : 1 : ?$ Ljusgula kristaller af vexlande utseende. Ibland hålla g och a ($\bar{1}10$ och $\bar{1}\bar{1}0$) samt b (001) hvarandra i jemnvigt, då kristallerna erhålla ett monosymmetriskt utseende efter b (001). Oftare äro de prismatiska genom utvecklingen af zonen (b, a) eller (b, g). Dessutom uppträder mera sällan f (010) jemnt afstympande kanten mellan g och a. Sådana långsträckta prismatiska kristaller afsmalna åt ena ändan, hvilket synes bero på inlagrade tvillingkristaller. Genomgång tydlig efter b (001). I andra riktningar klyfves det ej.

Vinkeltabell:	funnet	beräknadt
h : g 100 : 110	$54^{\circ}56'*$	—
g : f 110 : 010	$35^{\circ}17'$	$35^{\circ}24'$
g : a 110 : $\bar{1}10$	$70^{\circ}35'*$	—
h : b 100 : 001	$84^{\circ}30'$	$84^{\circ}30'$
g : b 110 : —	$89^{\circ}24'*$	—
f : — 010 : —	$93^{\circ}17'$	$93^{\circ}9\frac{1}{2}'$
a : — $\bar{1}10$: 001	$95^{\circ}45'*$	—

En af de optiska axlarna framträder på basplanet b, snedt vid sidan och utsläckningen, som ej exakt kan bestämmas, är omkring 19° mot kanten mellan a och b. Axelplanet bildar här minst 20° mot normalen. Dubbelbrytningen mellan nämnda axel och normalen är positiv. Dispersionen är här $\rho > \nu$, asymmetrisk. Axeln är i rött ljus betydligt närmare normalen än i violett.

Pleokroism på b tydlig. Parallelt med en svängningsriktning grön-gult, parallelt med en annan (ungefär parallelt med kanten till g) ljust grågult.

Analys I. 0.2224 gr. salt lemnade 0.0866 gr. Pt.

Anal. II. 0.248 gr. salt lemnade 0.096 gr. Pt.

Anal. III. 0.2596 gr. " " 0.1006 gr. Pt.

Anal. IV. 0.2321 gr. lemnade 0.2135 gr. BaSO⁴ med 0.029321 gr. S.

Anal. V. 0.2554 gr. gaf 0.0983 gr. Pt samt 0.2283 gr. BaSO⁴ med 0.03136842 gr. S.

Anal. VI. 0.4848 gr. lemnade efter förbränning med blykromat 0.2393 gr. H²O motsvarande 0.026589 gr. H samt 0.509 gr. CO² med 0.138818 gr. C.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.						
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Pt	—	195	—	38.84	38.93	38.71	38.75	—	38.48	—
S ²	—	64	—	12.75	—	—	—	12.63	12.28	—
Cl ²	—	71	—	14.14	—	—	—	—	—	—
C ¹²	—	144	—	28.69	—	—	—	—	—	28.62
H ²⁸	—	28	—	5.58	—	—	—	—	—	5.48
		502		100.00						

Behandlas γ -klorid under vatten med ytterligare 2 mol. isopropylsulfid, upptages denna och en smörjig massa bildas. Låter man sedan den öfverskjutande sulfiden afdunsta, återstår oförändrad γ -klorid. Detta gör nu antagligt, att den omedelbart erhållna kloriden innehåller sulfiden i den symmetriska ställningen. Denna förmodan bekräftas än ytterligare genom följande försök att framställa *blandade sulfinbaser* med isopropylsulfid. Utgår man nemligen från denna klorid och försätter den med 2 mol. *normalpropylsulfid*, erhålles först en halfflytande massa. Sedan denna fått stå en längre tid och åter blifvit fast, återstår nästan endast γ -klorid. Utgår man deremot från α -klorid och försätter denna med 2 mol. isopropylsulfid, får man en klorid, som innehåller såväl normal- som isopropylsulfid. Detta går lättast om man på samma sätt som vid α -kloriden samtidigt tillsätter silfversulfat. Ur det då uppkomna *Platodipropylisopropylsulfinsulfatet* $\text{Pt}_{\text{SiPr}^2.\text{iPr}^2.\text{O}}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{O}}\text{SO}^2$, kan man, sedan 2 mol. sulfid blifvit aflägsnade, genom tillsats af klorkalium fälla kloriden. Då denna emellertid är svårare att få ren, är det bäst att äfven här framställa jodiden

genom fällning med jodkalium. Jodiden blir nemligen fast, äfven om man ej affägsnat den öfverskjutande sulfiden.



Då detta är den enda förening, jag undersökt, innehållande denna radikal, vill jag beskrifva den här. Den kristalliserar i långa, tunna, prismatiska kristaller af vackert röd färg, sannolikt tillhörande rombiska systemet. Smältpunkt 131°C . $a:b:c = 0.99799:1:?$ Kristallerna likna till utseendet β -jodiden, men under det att på denna endast planparen a och c (010 och 100) uppträda, förekommer här konstant ännu ett, mindre utveckladt, prisma b (110). Genomgång tydlig åtminstone efter det smalare planparet c .

Vinkeltabell:	funnet
$c:b$ 100:110	$41^{\circ}30'*$
$b:a$ 110:010	$48^{\circ}30'*$

Utsläkningsriktningen är parallel med prismakanterna. De optiska axlarne framträda å det smalare planparet och bilda (i glas) 87° vinkel. Axelplanet ligger i kristallens längdriktning vinkelrätt mot ytan och första bissektrisen sammanfaller med normalen. Dubbelbrytningen är negativ och dispersionen $\rho < \nu$. Pleokroism särdeles tydlig. Den parallelt med c -axeln svängande strålen är orangegul, den parallelt med a -axeln grå.

Analys. 0.308 gr. gaf 0.088 gr. Pt.

Häraf i procent:

enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 — 28.47	28.57

Försöker man framställa en blandad sulfinbas, innehållande etyl- och isopropyl-sulfid, går det på samma sätt som vid föregående försök. Har man från början γ -klorid och försätter denna med etylsulfid, erhållas inga rena produkter. Framställer man deremot först $\text{Pt}^{\text{SE}^2\text{.SE}^2\text{.Cl}}_{\text{Cl}}$ och sätter till denna isopropylsulfid, kan man med silfversulfat erhålla ett lösligt sulfat. Sulfatet sjelf kristalliserar ganska väl i blekgula kristaller. Ur detta har jag framställt bromid, jodid och nitrit, som alla äro väl kristalliserande. Jag har endast analyseradt jodiden, men har ingen anledning att tvifla på, att äfven de andra äro de åstundade föreningarna.



Denna är som vanligt löslig i kloroform men svårlös i alkohol, samt kristalliserar i korta, tjocka kristaller.

Analys. 0.2398 gr. gaf 0.071 gr. Pt samt 0.1718 gr. AgI med 0.09282354 gr. I.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 —	29.68	29.60
I ² — 254 —	38.66	38.70
S ² — 64 —	9.74	—
C ¹⁰ — 120 —	18.27	—
H ²⁴ — 24 —	3.65	—
	657	100.00

Slutligen har jag äfven här försökt framställa en blandad svafvel- och qväfve-bas.

I ena fallet utgick jag från γ -kloriden och behandlade denna med beräknad mängd ammoniak, men efter 12 timmars lindrig upphettning med uppåtvändt kylrör hade denna icke lidit någon förändring. Jag framställde då Peyrone's klorid $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{H}^3\text{N.H}^3\text{N.Cl}}$ samt satte till denna 2 mol. isopropylsulfid. Efter 6 timmars lindrig uppvärmning hade oljan, som förut flöt på ytan upptagits och en halffast massa bildats. Denna, som stelnade vid afvalning, frånfiltrerades samt löstes i alkohol och kloroform. Härvid stannade ett gult pulver olöst och ur lösningen afsatte sig γ -klorid. Den gula återstoden löstes deremot lätt i varmt vatten och utföll vid afvalning i gula nålar. Den utgjordes således troligtvis af Peyrone's klorid. Ur den ursprungliga lösningen afsatte sig vid frivillig afdunstning en blekgul okristallinisk massa, som likaledes vid lösning i kloroform sönderdelades i γ - och Peyrone's-klorid. Den blandade föreningen är således ytterst obeständig, så att redan kloroform förmår sönderdela den i en löslig och en olöslig del. I senare fallet har isopropylsulfiden delvis utträngt ammoniaken, hvilket visar huru lätt den rena sulfinföreningen har att bildas. Om man försatte den erhållna lösningen med silfversul-

fat, kunde man kanske ur det då erhållna sulfatet framställa beständigare derivater.

γ -kloriden visar sig särdeles beständig, så att reaktioner, som vid normalpropylföreningarna förlöpa lätt, här icke kunna utföras. Så. t. ex. sönderdelas den icke af silfversulfat utan samtidig sönderdelning. Likaledes inverkar knappt silfverniträt. Natriumsulfit och ammoniumsulfit, som så lätt sönderdela de förra föreningarna, inverka icke ens vid kokning, om än stort öfverskott förefinnes. Jag har därför sällan kunnat använda denna för framställningen af andra föreningar utan har måst utgå från motsvarande platinasalter.



Detta salt framställdes genom att sönderdela platobromkalium med sulfiden. Platobromkalium framställde jag genom att koka platoklorkalinm med 4 mol. bromkalium. Till denna lösning satte jag efter afsvälning isoprylsulfiden. Vid omskakning afskildes en ljusgul fällning. Denna löstes lätt i kloroform, trögare i alkohol, samt kristalliserade i rödgula kristaller. Smältpunkt 174° C. γ -bromiden kristalliserar i monoklina systemet. $\beta = 61^{\circ}18'$; $a:b:c = 1.8715:1:0.2433$. Uppträdande ytor äro: ortopinakoiden a ($\bar{1}00$), prismat b ($\bar{1}10$) samt ortodomorna d och e ($101, \bar{1}01$). Kristallerna äro vanligen pelarformiga genom den lika starka utvecklingen af pinakoiden och prismat, samt afstympade af domorna, af hvilka det, som ligger mot den trubbiga vinkeln alltid är starkast utveckladt. Ibland är emellertid ortopinakoiden förherrskande, då tafvelformiga kristaller uppkomma af nästan kvadratisk utseende. Genomgång tydlig efter a ($\bar{1}00$).

Vinkeltabell:	funnet:	beräknadt:
$a : b \quad \bar{1}00 : \bar{1}10$	$58^{\circ}39'*$	—
$a : e \quad \bar{1}00 : \bar{1}01$	$68^{\circ}15'*$	—
$e : d \quad \bar{1}01 : 101$	$56^{\circ}35'*$	—
$b : d \quad \bar{1}10 : 101$	107°	$107^{\circ}12'$
$b : e \quad \bar{1}10 : \bar{1}01$	$78^{\circ}41'$	$78^{\circ}53'$

På a framträda de optiska axlarna. Deras plan ligger vinkelrätt mot symmetriplanet och bildar omkring 5° mot a . Axelvinkeln är $66 \frac{1}{2}^{\circ}$. Dispersionen $\rho < 0$ och dubbelbrytningen negativ.

Analys. 0.224 gr. salt lemnade 0.0733 gr. Pt samt 0.1427 gr. AgBr med 0.006071885 gr. Br.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 —	32.99	32.72
Br ² — 160 —	27.07	27.10
S ² — 64 —	10.83	—
C ¹² — 144 —	24.37	—
H ²⁸ — 28 —	4.74	—
	591	100.00

Platosisopropylsulfinjodid $\text{Pt}_{\text{SiPr}^2\text{I}}$

Denna förening har jag framställt såväl af γ -klorid genom sönderdelning med jodkalium i alkohollösning som direkt af platojodkalium. I senare fallet afskiljes lätt en gulröd fällning. Denna löses mycket svårt i alkohol, lättare i kloroform samt kristalliserar derur i korta, tjocka kristaller. Smältpunkt 176° C. Såväl mätningarna som den optiska orienteringen visa, att saltet är triklint. En af de optiska axlarne framträder å en af de mest utvecklade ytorna samt visar asymmetrisk dispersion. Utsläckningen är sned på alla de ytor, der den kunnat bestämmas.

Analys. 0.306 gr. lemnade 0.0872 gr. Pt samt 0.209 gr. AgI innehållande 0.1129018 gr. I.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 —	28.47	28.49
S ² — 64 —	9.34	—
I ² — 254 —	37.08	36.90
C ¹² — 144 —	21.02	—
H ²⁸ — 28 —	4.09	—
	685	100.00

Hydratet af denna bas har jag icke lyckats framställa. Jag behandlade kloriden i alkohollösning såväl med kalihydrat som silfveroxid utan resultat. Vid vanlig temperatur egde ingen inverkan rum, men vid upp-

värmning inträdde sönderdelning, så att svarta sönderdelningsprodukter erhöles.



Detta salt kan icke framställas på samma bekväma sätt som vid normal propylsulfinföreningarna, ty kloriden sönderdelas ej af silfversulfat, icke ens, om man tillsätter dubbla mängden sulfid. Behandlar man deremot kloriden med koncentrerad svafvelsyra i öfverskott, löses denna under liflig utveckling af saltsyregas. Lösningen uppvärmdes på vattenbad, så länge lukt af klorväte kunde förmärkas. Derefter utspäddes den med vatten, då en mörkbrun fällning uppkom. Denna fränfiltrerades och tvätades samt löstes mycket lätt i alkohol. Efter afdunstningen återstod en mörkfärgad, nästan okristallinisk massa.

Analys af denna lemnade 51.80% Pt.

Ur filtratet, som var svagt gulfärgadt, afsatte sig långsamt en magma af fina, ljusgula nålar. Dessa lemnade vid analys 39.53 % Pt samt 13.17 % S. Ur dessa tal har jag ej kunnat erhålla någon antaglig formel, då förhållandet mellan platinan och svaflet i det närmaste är som 1:2 och, om det vore sulfat, borde vara 1:3. Att sulfat finnes i lösningen är emellertid åntagligt, ty om denna försattes med klorkalium, erhöles en fällning, som jemte andra, i alkohol lättlösliga, produkter innehåller γ -klorid.

Behandlas α -klorid med svafvelsyra, erhöles på samma sätt vid vattentillsats en fällning och i filtratet ett sulfat, ur hvilket med klorkalium framställes såväl α - som β -klorid. Jag har också försökt framställa sulfatet direkt af platinasulfat, som jag beredde genom att lösa platinasulfuret i ryk. salpetersyra. Till detta satte jag ekvivalenta mängden sulfid, då en mörkbrun oljig fällning erhöles, ur hvilken icke någon enhetlig produkt kunde framställas.

Dessa förhållanden böra emellertid vidare undersökas.



Genom att till platinanitrat, beredt af platinasulfat och bariumnitrat, sätta sulfiden, erhöles denna förening. Vid omskakning erhöles först en

obetydlig, mörkbrun amorf fällning. Denna frånfiltrerades och ur filtratet afskildes småningom en voluminös gul fällning. Denna är löslig i alkohol och kloroform. Vid analys erhöles 43.60 % Pt samt 9.55 % S. Nitratet fordrar 35.14 % Pt samt 11.53 %. Äfven här har således erhållits någon förening med högre platina- och lägre svafvelhalt.



Framställdes genom att till platokaliumnitrit sätta equivalenta mängd isopropylsulfid. Vid omskakningen afskildes en hvitgul massa, som löstes mycket trögt i alkohol men betydligt lättare i kloroform. Den kristalliserar i små korta, färglösa prismor. Smältpunkten kunde icke bestämmas, emedan föreningen vid 210°C svärtades, utan att dock smälta. Kristallerna tillhöra asymmetriska systemet. $\alpha = 90^\circ 43'$ $\beta = 80^\circ 50'$, $\gamma = 88^\circ 5'$. $a : b : c = ? : 1 : 0.56716$. Uppträdande ytor äro: makropinakoiden d (100), brachypinakoiden a' (010) samt brachydomorna b och c ($0\bar{1}1$, 011). Kristallerna äro vanligen prismatiska genom utvecklingen af brachyzonen. Genomgång tydlig efter d (100).

Vinkeltabell:	funnet	beräknadt
$d : a$ 100 : 010	$88^\circ 10' ^*$	—
$d : c$ 100 : 011	$81^\circ 5' ^*$	—
$b : c$ $0\bar{1}1$: 011	$58^\circ 35' ^*$	—
$d : b$ 100 : $0\bar{1}1$	83°	$82^\circ 57'$
$a' : c$ 010 : 011	$61^\circ 3' ^*$	—

En af de optiska axlarne framträder å b ($0\bar{1}1$). På tunna snitt parallelt med d (100) synes också en axel. Dispersionen är asymmetrisk.

Anal. I. 0.2215 gr. lemnade 0.0828 gr. Pt samt 0.2 gr. BaSO_4 med 0.0275 gr. S.

Anal. II. 0.25 gr. lemnade 12.6 CC. kväfgas vid 17°C och 740 Mm-s tryck. Detta blir reduceradt 11.3 CC. = 0.014195 gr. N.

Häraf i procent:

enl. ber.				enl. anal.	
				I.	II.
Pt	— 195 —	37.29		37.38	—
S ²	— 64 —	12.24		12.42	—
N ²	— 28 —	5.35		—	5.68
O ⁴	— 64 —	12.24		—	—
C ¹²	— 144 —	27.53		—	—
H ²⁸	— 28 —	5.35		—	—
		523	100.00		



Detta salt framställdes genom att till platokaliumrhodanur sätta eqvivalenta mängden sulfid. Den uppkomna fällningen löstes ganska lätt i alkohol och kloroform. Vid afdunstning bildades emellertid såväl gulröda kristaller som en amorf fernissartad fällning. Analys af den sistnämnda lemnade 39.50 % Pt samt 21.17 % svafvel. Antagligen utgöres denna förening af dubbelsaltet $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SiPr}^2.(\text{SCy})^2 \\ \text{SiPr}^2.(\text{SCy})^2 \end{smallmatrix} \text{Pt}$, som fordrar 45.45 % Pt samt 22.38 % S. Den ringa öfverensstämmelsen mellan de funna och beräknade procenttalen kan lätt förklaras, emedan den analyserade substansen icke kunde fås fri från de samtidigt bildade kristallerna. Kokas föreningen emellertid med mera sulfid i alkohollösning, upptages denna och ur lösningen erhållas sedan endast kristaller. Smältpunkt omkring 102°C. Kristallerna tillhöra troligen triklina systemet.

Endast de trenne planparen uppträda och på dessa är utsläckningen sned. På det starkast utvecklade syns en optisk axel.

Analys. 0.1852 gr. lemnade 0.0667 gr. Pt samt 0.3113 gr. BaSO⁴ motsvarande 0.04277262 gr. S.

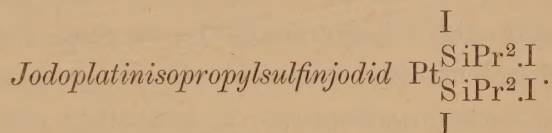
Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 —	35.64	36.01
S ⁴ — 128 —	23.40	23.09
N ² — 28 —	5.12	—
C ¹⁴ — 168 —	30.72	—
H ²⁸ — 28 —	5.12	—
	574	100.00

B. Med 4-värdig platina.

γ -klorid har jag icke på något sätt kunnat få att upptaga klor. Vid vanlig temperatur afficeras den knappt och vid högre sönderdelas den fullständigt, så att platinaklorid bildas och illaluktande sönderdelningsprodukter bortgå. Jag utgick då från såväl platinaklorid som natriumplatinaklorid och satte till dessa i vattenlösning 2 mol. isopropylsulfid. Efter långvarig omskakning erhöles slutligen en fällning, men denna visade sig bestå af γ -klorid. Platinakloriden har således först reducerats, innan någon sulfid kunde upptagas.

På samma sätt går det med γ -bromiden. Brom upptages icke och utgår man från natrium-platinabromid erhålles bi-bromid.



Denna framställes deremot lätt genom att försätta kaliumplatinajodid med equivalenta mängden sulfid. Den uppkomna fällningen löses, som vanligt trögt i alkohol, men ganska lätt i kloroform. Vid afdunstning bildas vackra, dikroitiska kristaller. I genomfallande ljus mörkröda, i reflekteradt violetta. Smältpunkt 139°C. Kristallerna tillhöra monoklina systemet. $\beta = 77^\circ 14\frac{1}{2}'$; $a : b : c = 1.0368 : 1 : 0.4542$. Uppträdande ytor äro: prismorna b och e ($\bar{1}10$ och $\bar{1}\bar{1}0$) ortodomorna a och d ($\bar{1}01$ och 101) samt klinodomorna c och h (011 och $0\bar{1}1$). Dessa ytor äro vanligen lika starkt utvecklade, så att korta, tjocka kristaller uppkomma. Inga tydliga genomgångar finnas.

Vinkeltabell:	funnet:	beräknadt:
b : e $\bar{1}10 : \bar{1}\bar{1}0$	$90^{\circ}35'*$	—
b : a $\bar{1}10 : \bar{1}01$	$71^{\circ}30'*$	—
c : b $011 : \bar{1}10$	$73^{\circ}10'*$	—
c : e $011 : \bar{1}\bar{1}0$	$122^{\circ}42'$	$122^{\circ}50'$
a : c $\bar{1}01 : 011$	$51^{\circ}2'$	$51^{\circ}20'$
a : d $\bar{1}01 : 101$	$60^{\circ}40'$	$60^{\circ}51'$
c : h $011 : 0\bar{1}1$	$71^{\circ}20'$	$71^{\circ}38'$

Analys. 0.2652 gr. lemnade 0.0552 gr. Pt samt 0.2672 gr. AgI
mötsvarande 0.14434144 gr. I.

Häraf i procent:

	enl. ber.	enl. anal.
Pt — 195 —	20.77	20.81
I ⁴ — 508 —	54.10	54.42
S ² — 64 —	6.82	—
C ¹² — 144 —	15.33	—
H ²⁸ — 28 —	2.98	—
	939	100.00

Jodokloriden försökte jag framställa genom att lösa γ -klorid och equivalenta mängden jod i kloroform. Men efter afdunstning återstod en svart massa, som luktade starkt jod. Om denna förening bildats är den således mycket obeständig. Något beständigare synes jodo-bromiden vara. Den framställdes genom att lösa γ -bromid och jod i varm kloroform. Vid afsvälning utkristalliserade ganska stora kristaller, som syntes vara väl utbildade, men som strax blefvo matta i luften, antagligen på grund deraf att jod afdunstade.

Slutligen har jag försökt framställa analoga dubbelsalter som vid normal propylsulfinföreningarna utan att lyckas. Vore icke γ -kloriden så svårlöslig i alkohol, skulle kanske dubbelsaltet med platina-klorur kunna bildas. Jag har på samma sätt som vid α -kloriden med platoklorkalium erhållit en fällning, men denna bestod till större delen af γ -klorid och platoklorkalium. Dessutom fanns emellertid en ringa mängd af ett ljusgult salt mycket svårlöslig i kloroform. En liknande svårlöslig förening erhöles genom att försätta γ -sulfat (?) med platoklorkalium.

Dessa nu undersökta föreningar med de isomera kolväteradikalerna äro i en verklig öfverraskande grad olika. Olikheten (löslighet, smältpunkt) mellan de direkt erhållna produkterna är så stor, att man på dessa lätt kan afgöra, hvilken kolväteradikal som ingår. Under det att vid normal-föreningarna den osymmetriska ställningen i första hand uppkommer, synes denna vid iso-föreningarna icke existera. Och under det att den förre lätt kan sönderdelas, är den senare ytterst svårhandterlig. Vid tetraderivaterna är också en märkvärdig olikhet. Vid de förre äro nemligen tetraklorid, tetrabromid och bromoklorid beständiga, men tetrajodid och salter, hvori jod ingår, ytterst lätt sönderfallande. Vid de senare deremot visar sig beständigheten vid de motsatta föreningarna, så att tetraklorid, tetrabromid och bromoklorid icke kunnat framställas, men tetrajodid och kanske bromojodid finnas.

Hvad slutligen de kristallografiska förhållandena beträffa, äro undersökningarna dels för få, dels för ofullständiga, för att man skulle kunna draga några slutsatser deraf. Några förhållanden vill jag emellertid påpeka. Normalpropylsulfinföreningarna kristallisera vanligen (med undantag af α -kloriden) i långsträckta kristaller, under det att iso-föreningarna (med undantag af γ -kloriden) uppträda i mera jemnt utbildade former. Vid kombination af dessa två radikaler synes normalpropylen ha största inflytandet på kristallformen.

Normalföreningarna kristallisera i enklare system än motsvarande iso-föreningar. Så kristallisera t. ex. β -kloriden monoklint, γ -kloriden triklint, β -bromiden rombiskt, γ -bromiden monoklint, β -jodiden rombiskt, γ -jodiden triklint samt slutligen β -nitrit monoklint och γ -nitrit triklint. I det enda fall der de två isomera med samma radikal äro undersökta, kristalliserar den med sulfiden i den osymmetriska ställningen (α -kloriden) i asymmetriska systemet, den med sulfiden i symmetriska ställningen (β -kloriden) monosymmetriskt.

Till slut vill jag lemna en öfversigt af alla de framställda föreningarna.

Blandade sulfinföreningar:

Med 2-värdig platina.

α -derivater	β -derivater	γ -derivater		
$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{Cl}}_{\text{Cl}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{Cl}}_{\text{SPr}^2.\text{Cl}}$	$\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{Cl}}_{\text{SiPr}^2.\text{Cl}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{Cl}}_{\text{SiPr}^2.\text{Cl}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{Cl}}_{\text{SE}^2.\text{Cl}}$
$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{OH}}_{\text{Cl}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{Br}}_{\text{SPr}^2.\text{Br}}$	$\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{Br}}_{\text{SiPr}^2.\text{Br}}$		$\text{Pt}^{\text{SE}^2.\text{Br}}_{\text{SiPr}^2.\text{Br}}$
$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{I}}_{\text{Cl}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{I}}_{\text{SPr}^2.\text{I}}$	$\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{I}}_{\text{SiPr}^2.\text{I}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{I}}_{\text{SiPr}^2.\text{I}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{I}}_{\text{SE}^2.\text{I}}$
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{Cy}^2}_{\text{SPr}^2.\text{Cy}}$			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{OH}}_{\text{SPr}^2.\text{OH}}$			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{OCO}}_{\text{SPr}^2.\text{O}}$			
$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{OH}}_{\text{ONO}^2}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{OSO}^2}_{\text{SPr}^2.\text{O}}$	$\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{OSO}^2}_{\text{SiPr}^2.\text{O}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{OSO}^2}_{\text{SiPr}^2.\text{O}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{OSO}^2}_{\text{SE}^2.\text{O}}$
$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{ONO}^2}_{\text{ONO}^2}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{ONO}^2}_{\text{SPr}^2.\text{ONO}^2}$	$\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{ONO}^2}_{\text{SiPr}^2.\text{ONO}^2}$		
$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\text{ONO}}_{\text{ONO}}$	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{ONO}}_{\text{SPr}^2.\text{ONO}}$	$\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{ONO}}_{\text{SiPr}^2.\text{ONO}}$		$\text{Pt}^{\text{SE}^2.\text{ONO}}_{\text{SiPr}^2.\text{ONO}}$
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{OCrO}^2}_{\text{SPr}^2.\text{O}}$			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{OCO}}$			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SCy}}_{\text{SPr}^2.\text{SCy}}$	$\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{SCy}}_{\text{SiPr}^2.\text{SCy}}$		
	Dubbelsalter			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}_{\text{SPr}^2.\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}\text{Pt}$			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}_{\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}\text{Pt}$			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}_{\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}\text{Hg}$			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}_{\text{SPr}^2.\widehat{\text{ClCl}}}\text{Sn}^?$			
	$\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\widehat{\text{II}}}_{\text{SPr}^2.\widehat{\text{II}}}\text{Pt}$			

Med 4-värdig platina.

$\text{Cl}^2\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{Cl}}$	
$\text{SPr}^2.\text{Cl}$	
$\text{Br}^2\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{Br}}$	
$\text{SPr}^2.\text{Br}$	
$\text{Br}^2\text{Pt}^{\text{SPr}^2.\text{Cl}}$	$\text{I}^2\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{Br}}$
$\text{SPr}^2.\text{Cl}$	$\text{SiPr}^2.\text{Br}^?$
	$\text{I}^2\text{Pt}^{\text{SiPr}^2.\text{I}}$
	$\text{SiPr}^2.\text{I}$